ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 AVRIL 1934.

PRÉSIDENCE DE M. P.-A. DANGEARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉLASTICITÉ. — *A propos de la construction d'un étalon de self-inductance.* Note [1] de M. **Louis Roy**.

Considérons une ligne élastique formée de deux substances 1 et 2 homogènes et isotropes, telle que, dans son état naturel primitif à la température uniforme T_0, la substance 1 occupe l'intérieur d'un cylindre circulaire droit de rayon ρ_1, et la substance 2 l'espace tubulaire compris entre ce cylindre et un autre de même axe et de rayon $\rho_2 > \rho_1$.

A la température T_0 et sous tension constante $\mathcal{T}_0$, on enroule cette ligne en hélice sur un cylindre circulaire *rigide*, dont le rayon $\mathcal{R}_0$, à cette température, est suffisamment grand par rapport à ρ_2 pour qu'on puisse considérer la déformation de la ligne comme élastique. Chaque extrémité de la ligne étant supposée convenablement encastrée sur le cylindre, de manière à conserver la tension d'enroulement $\mathcal{T}_0$, l'axe longitudinal primitif s'est transformé en une hélice, dont le rayon a_0, à la température d'enroulement T_0, peut évidemment être déduit avec une grande précision de la longueur de l'axe longitudinal sous tension et de la distance des encastrements, supposés situés sur une même génératrice du cylindre. Dans ce nouvel état à la température T_0, le profil de la ligne n'est plus exactement circulaire, mais s'est légèrement aplati dans le sens de la normale au cylindre et l'axe longitudinal ne passe plus par le centre de figure du profil déformé.

---

[1] Séance du 9 avril 1934.

Cela posé, soit, à une autre température uniforme $T_0 + t$, $\mathfrak{R}$ le *rayon de la bobine*, c'est-à-dire la distance à l'axe du cylindre du centre de figure de la portion S_1 du profil relative à la substance 1. Comment ce rayon peut-il être déduit de a_0 et de t ?

Ce problème nous a été posé par le Laboratoire Central d'Électricité, en vue d'une nouvelle détermination de l'ohm avec une erreur relative inférieure, si possible, au dix-millième. La mesure consiste à comparer une résistance à une réactance, c'est-à-dire au rapport d'une self-inductance étalon à un temps. Cette self-inductance est celle d'une bobine hélicoïdale à spires jointives comportant une seule couche de fil de cuivre rond émaillé, enroulé sur un cylindre de quartz, et calculée en fonction des seules dimensions géométriques de la bobine, en particulier de son rayon. On conçoit donc que l'approximation désirée exige la connaissance de ce rayon avec une erreur relative n'excédant pas 10^{-5}, ce qui exige la détermination préalable de la configuration géométrique de la ligne élastique déformée à la température $T_0 + t$.

A cet effet, soit, dans l'état primitif rectiligne à la température T_0, $muvw$ le trièdre mobile en un point m de l'axe longitudinal, suivant lequel est dirigé l'un de ses axes mu. Son orientation autour de mu étant arbitraire, choisissons-la de manière que, dans l'état déformé à la température $T_0 + t$, ce trièdre devienne le trièdre principal $Muvw$ au point M de l'axe longitudinal déformé. L'axe Mv, par exemple, est ainsi dirigé suivant un rayon du cylindre et la distance de M à l'axe du cylindre est a_0 pour $t = 0$.

Tout d'abord, du fait que, dans le profil primitif, les courbes limites des deux substances sont des circonférences concentriques, il résulte que, dans l'état déformé à la température $T_0 + t$, chaque profil reste plan et normal à l'axe longitudinal. Le déplacement élastique en un point (v, w) du profil primitif se réduit ainsi à ses composantes tangentielles

$$\mathcal{V} = -\sigma\left(\partial v - \frac{1+\partial}{R}\,\frac{v^2 - w^2}{2}\right) + (1+\sigma)\,\mathrm{D}t\,v,$$

$$\mathcal{W} = \left[-\sigma\left(\partial - \frac{1+\partial}{R}\,v\right) + (1+\sigma)\,\mathrm{D}t\right]w,$$

R étant le rayon de courbure de l'axe longitudinal déformé, ∂ la dilatation longitudinale en M comptée à partir de l'état naturel primitif, σ le coefficient de Poisson et D le coefficient de dilatation thermique linéaire, coefficients qui doivent avoir respectivement mêmes valeurs pour les deux subs-

tances, sans quoi il y aurait décollement des deux parties constitutives de la ligne dans le passage de l'état primitif à l'état déformé.

Il en résulte que le point ($v = \rho\cos\alpha$, $w = \rho\sin\alpha$) du profil primitif mvw est, dans le profil déformé Mvw, venu au point

$$V = \lambda\cos\alpha + \mu\cos 2\alpha, \qquad W = \lambda\sin\alpha + \mu\sin 2\alpha,$$

en posant

$$\lambda = \rho[1 - \sigma\partial + (1+\sigma)\mathrm{D}t], \qquad \mu = \rho^2\frac{\sigma}{2}\,\frac{1+\partial}{\mathrm{R}}.$$

Dans le cas de la self-inductance étudiée, on a

$$(1)\quad \rho_1 = 0^{\mathrm{mm}},23, \quad \rho_2 = 0^{\mathrm{mm}},25, \quad \mathcal{R}_0 = 45^{\mathrm{mm}}, \quad \sigma = 0,34, \quad \mathrm{D} = 1,62.10^{-5},$$

de sorte que le rapport μ/λ est tout au plus de l'ordre de 10^{-3}. Il en résulte qu'une circonférence primitive de centre m et de rayon ρ s'est transformée en une courbe qui diffère très peu d'une ellipse, dont le petit axe est dirigé suivant Mv et dont le centre est au point d'abscisse μ, les longueurs des demi-axes étant respectivement

$$\lambda \quad \text{et} \quad \lambda\left(1 + 2\frac{\mu^2}{\lambda^2}\right),$$

de sorte que l'aplatissement est ici, tout au plus, de l'ordre de 10^{-6}.

Cela posé, soient λ_1, μ_1 et λ_2, μ_2 les valeurs de λ, μ pour $\rho = \rho_1$ et $\rho = \rho_2$; la distance du point M au cylindre étant $\lambda_2 + \mu_2$, on voit que le rayon de la bobine est

$$\mathfrak{a} = \lambda_2 + \mu_2 - \mu_1 + \mathcal{R},$$

$\mathcal{R}$ étant le rayon du cylindre de quartz à la température $\mathrm{T}_0 + t$. On reconnaît alors que cette expression peut être mise sous la forme

$$(2)\qquad \mathfrak{a} = a_0(1+\alpha),$$

en posant

$$(3)\qquad \alpha = -\frac{\sigma}{2}\left(\frac{\rho_1}{a_0}\right)^2\left(1 + \frac{\mathcal{E}_0}{\mathrm{ES}}\right) + \frac{\rho_2(1+\sigma)\mathrm{D} + \mathcal{R}_0\mathrm{D}_1}{a_0 + \rho_2\sigma\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{\rho_2}{\rho_2 + \mathcal{R}_0}\right)}\left[1 - \frac{\sigma}{2}\,\frac{\rho_2^2}{a_0(\rho_2 + \mathcal{R}_0)}\right]t,$$

E désignant la valeur moyenne du module de Young dans le profil total S et $\mathrm{D}_1 = 1,34.10^{-5}$ le coefficient de dilatation thermique linéaire du cylindre de quartz.

En remplaçant, dans (3), a_0 par sa valeur approchée $\rho_2 + \mathcal{R}_0$, on voit, d'après (1), que, pour $t = \pm 10°$, ce qui est un grand maximum, α n'est

que de l'ordre de 10^{-4}. En supposant a_0 déterminé à 10^{-5} près, il suffira, d'après (2), que α soit connu à 10^{-2} près, pour que l'erreur relative sur $\mathfrak{R}$ soit pratiquement la même que sur a_0. On peut donc écrire plus simplement

$$\alpha = -\frac{\sigma}{2}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2+\mathcal{R}_0}\right)^2 + \frac{\rho_2(1+\sigma)D+\mathcal{R}_0 D_1}{\rho_2(1+\sigma)+\mathcal{R}_0}\,t,$$

soit encore, d'après (1),

$$\alpha = (-4{,}40+13{,}42\,t)\,10^{-6}.$$

Ce résultat montre toute l'importance d'une détermination précise des températures *uniformes* T_0 et t, pour être sûr de connaître le rayon de la bobine à l'approximation désirée.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'hypothèse des fibres.* Note de M. **J. Haag**.

1. Les théories élémentaires de la résistance des matériaux reposent sur l'hypothèse des *fibres*, qui consiste à décomposer le corps élastique en petits cylindres parallèles, indépendants les uns des autres et à chacun desquels on applique les formules de l'extension. Cette hypothèse est généralement fausse. Elle conduit néanmoins à des résultats asymptotiquement exacts, quand les dimensions transversales sont infiniment petites vis-à-vis des rayons de courbure et de torsion de la fibre neutre [1].

Je me suis proposé de chercher *tous les cas où cette hypothèse est rigoureusement correcte.*

2. Soit une famille de plans P, dépendant d'un paramètre t et leurs trajectoires orthogonales F. Dans l'un des plans P, traçons une courbe fermée Γ. Le corps élastique considéré est limité latéralement par la surface S décrite par les courbes F s'appuyant sur Γ; à ses deux extrémités, il est limité par deux plans P particuliers.

Considérons maintenant une aire infiniment petite, intérieure à Γ. Les courbes F qui traversent cette aire engendrent une *fibre*.

Je me suis proposé les trois problèmes suivants :

Problème I. — *Déterminer la déformation et les forces extérieures de telle manière que l'effort sur la surface latérale de chaque fibre soit normal à cette surface.*

---

[1] Cf. J. Haag, *Ann. Éc. Norm.*, 3e série, 46, 1929, p. 105.

Problème II. — *Même question en supposant l'effort identiquement nul.*

Problème III. — *En supposant les conditions du problème I, déterminer* Γ *pour que l'effort sur* S *soit nul.*

3. Pour résoudre ces trois problèmes, j'ai employé la même méthode que dans mon Mémoire précité. Prenons pour axes mobiles deux axes rectangulaires Ox, Oy invariablement liés à Γ et l'axe Oz perpendiculaire. Les rotations et translations du trièdre $Oxyz$ sont p, q, o, o, o, ζ. La courbe F décrite par O est la *fibre de référence.*

Après la déformation, les trois fonctions p, q, ζ subissent les accroissements infiniment petits p_1, q_1, ζ_1, qui caractérisent la *déformation de la fibre de référence.*

Considérons maintenant un point $M(x, y)$, intérieur à Γ. Après déformation, il vient en M'. Soit t' la nouvelle valeur de t, définie au moyen de la nouvelle fibre de référence et soient x', y' les coordonnées de M' par rapport aux nouveaux axes $O'x'y'$. La *déformation des sections droites* est définie par les trois fonctions de x, y, t,

$$u = x' - x, \qquad v = y' - y, \qquad w = t' - t.$$

4. *Solution du problème I.* — La déformation est donnée par les formules suivantes :

$$u = a(x^2 - y^2) - 2bxy + mx + P,$$
$$v = b(x^2 - y^2) + 2axy + my + Q,$$
$$hw = A(x^2 + y^2), \qquad h = \zeta + py - qx.$$

Dans ces formules, a, b, m, A sont des fonctions de t assujetties aux conditions suivantes :

$$\frac{da}{dt} = qA, \qquad \frac{db}{dt} = pA, \qquad \frac{dm}{dt} = -2\zeta A.$$

Quant à P, Q, ce sont deux *fonctions harmoniques conjuguées* de x, y, nulles pour $x = y = 0$ et indépendantes de t.

La loi de forces est donnée par des formules simples, que nous n'écrivons pas, pour ne pas allonger cette Note.

5. *Solution du problème II.* — La solution générale s'obtient sans difficulté. On peut déterminer la nouvelle fibre de référence par des quadratures. Chaque section droite reste plane et se déforme homothétiquement suivant la loi de Poisson. Les efforts sur cette section sont exactement les mêmes que dans le problème classique de l'extension d'un cylindre. La

force de profondeur est une répulsion ou une attraction inversement proportionnelle à la distance, exercée sur chaque point M par la caractéristique du plan P.

Du point de vue mathématique, cette solution est très simple; mais elle semble ne présenter aucun intérêt pratique, parce que la force de profondeur obéit à une loi trop artificielle.

Il n'y a qu'un cas où la loi de force est simple; c'est le *cas où les fibres sont rectilignes*. Les fibres se déforment suivant des arcs de cercle et la force de profondeur est une force constante parallèle aux fibres. Dans le cas particulier où cette force est nulle, on retombe sur le problème de la *flexion simple*, traité par Barré de Saint-Venant.

6. *Solution du problème III*. — Ce problème est beaucoup plus difficile que les précédents. On a d'abord une solution obtenue en prenant pour P et Q deux polynomes conjugués du second degré, la courbe Γ étant une *ellipse*. La loi de force est assez simple mathématiquement; mais elle est encore artificielle.

La recherche systématique de toutes les autres solutions conduit à distinguer plusieurs cas.

Cas où les fibres sont rectilignes. — On peut choisir arbitrairement Γ. La détermination des fonctions P et Q se ramène alors au problème de Dirichlet.

Cas où le corps est de révolution. — Les fibres sont circulaires après déformation. Le calcul de la fonction P se ramène an problème I de ma précédente Note ([1]), dans le cas où la fonction F est nulle.

Cas où les fibres sont planes. — Les fibres restent planes et le calcul de la fonction P se ramène au problème IV de la Note précitée.

Cas où les fibres sont sphériques. — Les fibres restent sphériques et le calcul des fonctions P et Q se ramène au problème II de ma précédente Note, dans le cas où les fonctions F_1, F_2 sont linéaires.

Cas général. — La détermination des fonctions P et Q se ramène au problème III de ma précédente Note.

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1336.

GÉNÉTIQUE. — *Hérédité de la gynodiœcie chez le* Petasites japonicus. Note de M. S. **Ikeno**.

La lecture de la Note de MM. Lavialle et Jaeger à propos de leur étude sur l'hérédité du *Knautia arvensis* ([1]) me conduit à publier la présente Note concernant celle de la gynodiœcie chez le *Petasites japonicus*, que j'étudie actuellement.

Chez cette Composée, qui se trouve au Japon à l'état sauvage et aussi en culture, il y a les deux sortes de pieds, qui se distinguent par la différence sexuée des capitules qu'ils portent respectivement. Chez une sorte, chaque capitule est composé d'un certain nombre de fleurs femelles, soit trente par exemple, quelquefois accompagnées d'un peu de fleurs hermaphrodites (par exemple une seule dans le capitule contenant plus de trente fleurs), tandis que chez l'autre il contient exclusivement des fleurs hermaphrodites. En d'autres termes, notre plante est gynodioïque.

Expérimentation. — Les fleurs hermaphrodites sont *tout à fait stériles* sans aucune exception au moyen de la pollinisation. soit par leur propre pollen, soit par celui venant d'autres fleurs ou pieds. Au contraire, celle des fleurs femelles par le pollen des fleurs hermaphrodites conduit toujours au développement d'un nombre d'akènes, et il importe de noter que la postérité, à laquelle ils donnent naissance, se compose de deux sortes de pieds, hermaphrodites et femelles, *à peu près en même nombre.*

De ce que je viens d'exposer résulte que : 1° le pied hermaphrodite de notre plante est hermaphrodite au sens morphologique, mais mâle au sens physiologique; 2° si l'on considère d'après Correns que la forme unisexuée est dominante par rapport à la forme hermaphrodite, la fécondation des fleurs femelles par le pollen des fleurs hermaphrodites correspond à un cas du croisement de retour de la forme $(A + a) \times a$; 3° le pied femelle de notre plante peut exister seulement comme un hétérozygote Aa.

M. G. **Urbain** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage publié sous sa direction et celle de M. Marcel Boll : *La Science, ses progrès, ses applications.*

([1]) *Comptes rendus,* **198**, 1934, p. 603.

CORRESPONDANCE.

Le **Comité d'organisation** prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter au *Congrès des Mathématiciens des pays slaves*, qui aura lieu à Prague du 23 au 28 septembre 1934.

M. **Constantin Levaditi** déclare retirer la candidature qu'il avait posée à la place vacante dans la Section d'Économie rurale par le décès de M. *E. Roux*.

ALGÈBRE. — *Les systèmes linéaires d'équations unilatérales quaternioniennes.* Note de M. **Sylvain Wachs**, présentée par M. Élie Cartan.

L'objet de cette Note est d'étendre au cas général la méthode que Study [1] a appliquée au cas particulier de deux équations. Les systèmes dont il est ici question sont de deux formes distinctes :

$$(\mathrm{I}_d) \qquad \sum_{i=1}^{n} a^j_i x_i = \zeta_j; \qquad\qquad (\mathrm{I}_g) \qquad \sum_{h=1}^{n} y_h b^h_k = \eta_k.$$

Chacun de ces systèmes est équivalent à un système linéaire de $2n$ équations à coefficients et variables complexes ordinaires. Δ_d et Δ_g désignant respectivement le déterminant de degré $2n$ de ces systèmes, nous avons démontré que Δ_d et Δ_g étaient des fonctions entières, le premier des coefficients du système (I_d) et de leurs conjugués, le second des coefficients du système (I_g) et de leurs conjugués. Ces fonctions sont des formes d'Hermite définies positives, l'une à droite, l'autre à gauche, par rapport aux éléments d'une colonne du tableau des coefficients du système correspondant

$$\Delta_d = \sum_h \sum_k \overline{a^h_i} \mathrm{A}^i_{hk} a^k_i, \qquad \Delta_g = \sum_p \sum_q b^p_s \mathrm{B}^s_{pq} \overline{b^q_s};$$

(1) Voir Study, *Math. Zeitschr.*, **18**, 1923, p. 55-86 et 201-229; **21**, 1924, p. 45-71 et 174-194.

A^i_{hk} étant une fonction entière dépendant des a^λ_μ et des $a^{\overline{\lambda'}}_{\mu'}$ pour toutes valeurs de λ, μ, λ', μ' sauf pour $\mu = i$, $\mu' = i$, $\lambda = k$, $\lambda' = h$. Les B sont définis de façon analogue. (La notation $\bar{z}$ désigne le quaternion conjugué de z.) Cette forme que l'on peut ainsi associer sans ambiguïté à un système linéaire unilatéral quaternionien sera dite le ∇ du système.

Nous avons montré que ce ∇ permettait de résoudre les systèmes (I_d) et (I_g)

$$\nabla x_i = \Delta_d x_i = \sum_{h=1}^{n} \frac{\partial \nabla}{\partial a^h_i} \xi_h, \qquad \nabla y_s = \Delta_g y_s = \sum_{p=1}^{n} \eta_p \frac{\partial \nabla}{\partial b^p_s}.$$

Nous obtenons alors le théorème suivant qui est fondamental :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un système linéaire unilatéral homogène quaternionien ait des solutions non toutes nulles, est que le ∇ de ce système soit nul.

La fonction ∇ jouit de propriétés analogues à celles des déterminants. Citons les principales pour le ∇ d'un système (I_d); elles restent vraies pour le ∇ d'un système à gauche en remplaçant simplement le mot droite par le mot gauche et *vice versa :*

1° Si l'on multiplie une ligne par ρ (à gauche) ou une colonne par ρ (à droite), ∇ est multiplié par $\rho\bar{\rho}$;

2° La condition nécessaire et suffisante pour qu'un ∇ soit nul est qu'il existe entre les éléments d'une ligne une relation unilatérale linéaire (à gauche) ou entre les éléments d'une colonne une relation linéaire unilatérale (à droite);

3° Un ∇ ne change pas quand on permute deux lignes ou deux colonnes;

4° Il existe une loi de multiplication des ∇ de même espèce (correspondant à des systèmes de même nature) :

$$\{a^k_i\} \times \{c^l_j\} = \{d^p_q\} \qquad \text{avec} \qquad d^p_q = \sum_h a^p_h b^h_q;$$

la notation $\{\,\}$ désigne le ∇.

Indiquons encore les propriétés suivantes qui sont vraies pour le ∇ d'un système I_g ou d'un système I_d :

1° A^i_{hh} ou B^i_{hh} est un ∇ qui s'obtient en supprimant dans le tableau du système la ligne de rang h et la colonne de rang i;

2° Si $a^j_i = b^i_j$, alors $\Delta_d = \Delta_g$;

3° $A^i_{\lambda h} \times A^i_{h\mu} = A^i_{hh} \times A^i_{\lambda\mu}$;

4° Le ∇ formé avec les $\alpha_k^i (\alpha_k^i = \partial\nabla / \partial a_i^k)$ est égal à ∇^{2n-1};

5° Si nous supposons que $a_k^i = \overline{a_i^k}$, ∇ est un carré parfait et l'on peut démontrer que $\sqrt{\nabla}$ est identique au discriminant de la forme d'Hermite à variables quaternioniennes $f = \Sigma\Sigma x_i a_i^j \overline{x_j}$, que l'on définit par la réduction de cette dernière à sa forme canonique. Ce discriminant est, du reste, un invariant pour toutes les substitutions effectuées sur les variables de la forme f (c'est-à-dire se reproduit multiplié par le ∇ de la substitution).

AVIATION. — *Sur le minimum de puissance dépensée par les machines volantes.* Note (¹) de M. **W. Margoulis**, présentée par M. M. d'Ocagne.

Dans mon travail *Les Hélicoptères* (²) j'ai étendu la notion de la *polaire*, jusqu'alors employée pour les avions, à toutes les machines volantes (hélicoptères, autogyres, ailes battantes, roues à aubes, etc.) en considérant comme composantes de la polaire le coefficient de poussée et le coefficient de puissance utile

$$\bar{c}_z = \frac{F_z}{0,5\rho\pi R^2 V^2}, \qquad \bar{c}_x = \frac{\Pi_m + F_x V}{0,5\rho\pi R^2 V^3},$$

où F_x et F_z sont les composantes des efforts de l'air sur l'organe sustentateur, Π_m la puissance motrice dépensée pour actionner les organes sustentateurs *mobiles* et R la moitié de l'envergure.

L'emploi de ces coefficients présente le très grand avantage de fixer pour certains sustentateurs et notamment pour les voilures et pour les hélices, des *polaires des sustentateurs parfaits*, qui indiquent pour chaque portance le minimum de puissance nécessaire pour produire cette portance.

J'ai trouvé depuis une expression générale $\bar{c}_x = f(\bar{c}_z)$ qui s'applique à n'importe quelle machine volante.

Tout organe sustentateur peut être réduit à un plan (que pour simplifier nous supposerons parallèle au mouvement de translation) à travers lequel passe un certain débit d'air auquel ce plan communique une vitesse u normale à la vitesse de translation V.

La force sustentatrice est

$$F_z = 2\pi\rho R^2 u \sqrt{V^2 + u^2},$$

(¹) Séance du 4 mars 1934.

(²) Gauthier-Villars, 1922. Voir également W. Margoulis, *Travaux du Cercle d'études aérotechniques*, fasc. I, 1928.

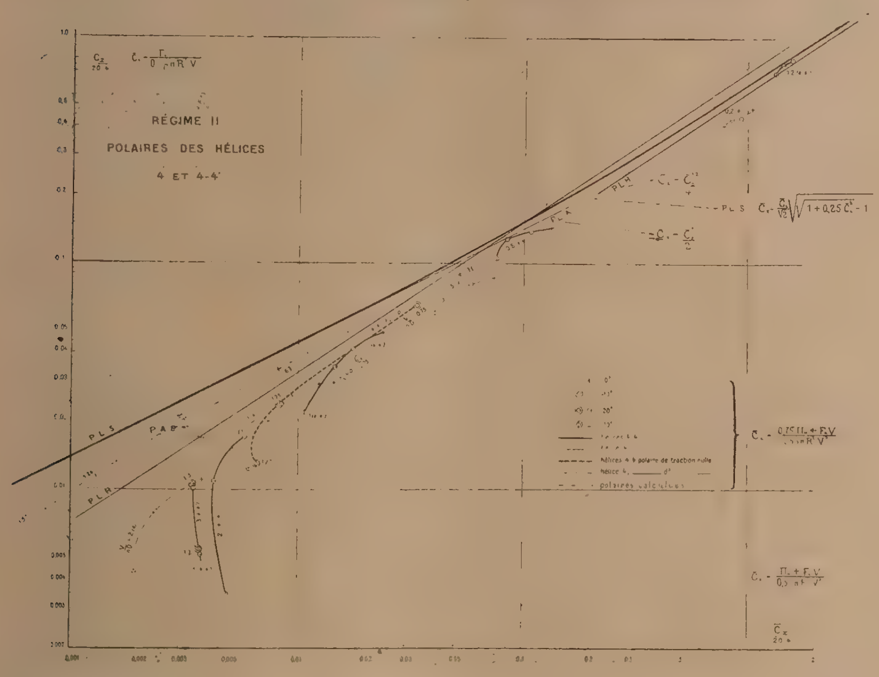
et le coefficient de poussée

$$\bar{c}_z = 4\sqrt{\frac{u^2}{V^2}\left(1+\frac{u^2}{V^2}\right)},$$

d'où

$$\frac{u}{V} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\frac{\bar{c}_z^2}{4}}-1}.$$

Or, d'après la théorie de Joukowski, l'existence d'une vitesse u normale



à la vitesse de translation fait tourner la résultante d'un angle

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{u}{V} = \frac{\bar{c}_x}{\bar{c}_z}.$$

On a finalement

$$(a) \qquad \bar{c}_x = \frac{\bar{c}_z}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\frac{\bar{c}_z^2}{4}}-1},$$

qui est l'expression générale donnant le minimum de résistance (et de puissance) des machines volantes pour un poids, une vitesse et une envergure donnés. On voit immédiatement que lorsque V est grand (cas de l'avion) $\bar{c}_z$ est

petit et $\bar{c}_x = \bar{c}_z^2/4$ (loi de Prandtl); lorsque u est grand (cas de l'hélicoptère immobile) $\bar{c}_z$ est grand et $\bar{c}_x = \bar{c}_z^{3/2}/2$ (loi de Froude).

J'ai tracé sur la figure ci-dessus les courbes P. L. S., P. L. A. et P. L. H. correspondant respectivement à l'expression générale (a) et aux cas limites de l'avion et de l'hélicoptère. J'ai tracé également les courbes expérimentales obtenues en 1924 [1] lors de mes essais sur des hélices sustentatrices isolées et coaxiales, ainsi que des courbes calculées d'après une théorie de Glauert et relatives à une hélice sustentatrice en translation [2]. Il semble d'après ces calculs que mes résultats expérimentaux peuvent être considérablement améliorés, ce qui est bien possible, car mes essais, pour des raisons indépendantes de ma volonté, ont porté sur un seul modèle d'hélice. De nouvelles expériences s'imposent.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le tenseur de polarisation.*
Note [3] de M. **Jules Géhéniau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Notations.* — L'Ouvrage récent *L'électron magnétique* de M. L. de Broglie m'a amené à développer l'étude du *tenseur de polarisation* suivant la théorie d'Einstein [4] et celle, plus générale, de M. Th. De Donder [5]. Dans ces théories sont introduits *deux* tenseurs de polarisation, l'un électromagnétique et l'autre magnétoélectrique, à savoir

$$(1)\qquad \mathfrak{P}_{(e)}^{\alpha\beta} = \mathfrak{P}_{(e)}^{\alpha} u^{\beta} - \mathfrak{P}_{(e)}^{\beta} u^{\alpha} \quad \text{et} \quad \mathfrak{P}_{(\mu)}^{\alpha\beta} = \mathfrak{P}_{(\mu)}^{\alpha} u^{\beta} - \mathfrak{P}_{(\mu)}^{\beta} u^{\alpha} \qquad (\alpha, \beta = 1, \ldots, 4),$$

où cu^{α} sont les composantes contravariantes de la vitesse du point considéré dans l'espace-temps, et où $\mathfrak{P}_{e}^{\alpha}$ et $\mathfrak{P}_{(\mu)}^{\alpha}$ sont respectivement les composantes tensorielles des intensités de polarisation électromagnétique et magnétoélectrique. Les forces électromagnétique et magnétoélectrique sont alors respectivement définies par les deux tenseurs antisymétriques

$$(2)\qquad \mathcal{K}^{\alpha\beta} = \mathcal{H}^{\alpha\beta} - \mathfrak{P}_{(e)}^{\alpha\beta}, \qquad \mathcal{K}_{\chi}^{\alpha\beta} = \mathrm{H}_{\overline{\alpha\beta}} - \mathfrak{P}_{(\mu)}^{\alpha\beta},$$

(1) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 735.

(2) Pour ces courbes, les valeurs de $\bar{c}_x$ ont été calculées en multipliant II_m par 0,75, ceci afin de pouvoir comparer *équitablement* les sustentateurs fixes avec les sustentateurs mobiles, dont le fonctionnement demande l'intervention d'une puissance motrice.

(3) Séance du 9 avril 1934.

(4) *Sitzungsberichte der K Preuss. Akademie der Wiss*, 2, 1914, p. 1064 à 1066.

(5) *Mém. des Sc. math.*, fasc. 14, 1926, p. 50-51.

où $\alpha\beta\overline{\alpha\beta}$ désigne une permutation paire des nombres 1, 2, 3, 4. M. Th. De Donder a montré [1] que les équations de Maxwell prennent *la forme classique habituelle* si l'on pose

$$(3)\qquad \begin{cases} \mathcal{K}^{ij} = c\mathcal{H}_{x^k}, & \mathcal{K}^{ij}_{\chi} = c\mathrm{H}_{x^k} \\ \mathcal{K}^{i4} = -\mathrm{B}_{x^i}, & \mathcal{K}^{i4}_{\chi} = \mathcal{B}_{x^i} \end{cases} \qquad (i, j, k = 1, 2, 3),$$

où i, j, k forment une permutation paire des nombres 1, 2, 3. On supposera toujours que x^1, x^2, x^3 représentent des coordonnées rectangulaires dextrogyres et x^4, le temps t. Notons qu'on a les relations vectorielles

$$(4)\qquad \mathrm{P} = \mathrm{B} - \mathrm{H} \quad \text{et} \quad \mathfrak{P} = \mathcal{B} - \mathcal{H},$$

où P et $\mathfrak{P}$ sont respectivement les vecteurs de polarisation électrique et magnétique.

2. *Le tenseur de polarisation.* — En vertu de (2), on a

$$(5)\qquad \mathcal{K}^{\overline{\alpha\beta}}_{\chi} - \mathrm{K}_{\alpha\beta} = \mathrm{R}_{\alpha\beta} \quad \text{avec} \quad \mathrm{R}_{\alpha\beta} = \mathrm{P}^{(e)}_{\alpha\beta} - \mathfrak{P}^{\overline{\alpha\beta}}_{(\mu)}.$$

Les identités (5) définissent un nouveau tenseur, que nous appellerons le *tenseur de polarisation*.

3. *Champ de Minkowski.* $(\partial s)^2 = -(\partial x^1)^2 - (\partial x^2)^2 - (\partial x^3)^2 + c^2(\partial t)^2$.

On déduit alors de (3), (4) et (5) que

$$(6)\qquad \mathrm{R}_{ij} = \mathfrak{P}_{x^k} \quad \text{et} \quad \mathrm{R}_{4k} = c\mathrm{P}_{x^k};$$

ceci justifie la dénomination donnée à $\mathrm{R}_{\alpha\beta}$. Posons, avec les coordonnées choisies ici,

$$cu^i = \beta v_{x^i}, \qquad cu^4 = \beta,$$
$$\beta \mathrm{P}^e_i = -\mathrm{P}^e_{x^i}, \qquad \beta \mathrm{P}^i_{(\mu)} = -\mathrm{P}^{(\mu)}_{x^i}.$$

Ces notations permettent de mettre les formules des paragraphes précédents sous la forme *vectorielle;* on obtient notamment, grâce à (1) et (5),

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathfrak{P} = [\mathrm{P}_{(e)} . v/c] + \mathrm{P}_{(\mu)} + \beta \mathrm{P}^4_{(\mu)} v, \\ \mathrm{P} = \mathrm{P}_{(e)} - \beta \mathrm{P}^4_{(e)} v + [v/c . \mathrm{P}_{(\mu)}]. \end{cases}$$

La relation obtenue par Frenkel [2] se déduira immédiatement de (8) dans le cas particulier où $\mathfrak{P}^{\alpha}_{(e)} = 0$.

4. *Potentiels électromagnétiques.* — Dans les milieux polarisés, ces

---

[1] *Annales de l'Institut Henri-Poincaré*, fasc. 2, 1930, p. 90.
[2] *Zeits. f. Phys.*, 37, IV-V, 1926, p. 243.

potentiels satisfont aux équations (¹)

$$g^{\alpha\beta}(\Phi^{\mu})_{.\alpha\beta} + G^{\mu\varepsilon}\Phi_{\varepsilon} = C^{\mu} + R^{\mu\nu}{}_{.\nu}. \tag{9}$$

Dans un champ de Minkowski, nous obtiendrons, par la théorie des potentiels retardés,

$$\Phi^{\mu} = \iiint \frac{1}{r}[C^{\mu} + R^{\mu\nu}{}_{.\nu}]_{t-\frac{r}{c}}\, d\tau; \tag{10}$$

cette formule montre, d'une façon générale (²), l'influence du tenseur de polarisation sur la valeur des potentiels.

PHYSIQUE. — *Sur le classement des masses atomiques.* Note (³) de M. **Adrien Jaquerod**, présentée par M. A. Cotton.

On possède actuellement, grâce aux beaux travaux d'Aston en particulier, des données exactes sur les masses atomiques de 38 éléments environ, déterminées au spectrographe de masse. Pour les éléments légers, la précision semble voisine de 1/25000ᵉ; elle diminue lorsqu'on s'élève dans la série, mais reste probablement voisine de 1/10000ᵉ.

On obtient un classement très suggestif en opérant de la manière suivante : on considère, conformément à l'hypothèse de Prout, successivement abandonnée puis reprise sous diverses formes depuis un siècle, les atomes comme formés par la condensation d'un nombre n d'atomes d'hydrogène. La masse d'un atome, en supposant la conservation de la masse, serait nH^1. Mais la condensation est accompagnée d'une mise en liberté d'énergie E (rayonnement, etc.), et, conformément à la loi de l'équivalence entre la masse et l'énergie (Einstein), il apparaît un défaut de masse Δm donné par la relation $\Delta m = E/c^2$. Si A est la masse atomique, on a donc

$$nH^1 - A = \Delta m.$$

On porte alors sur un graphique le défaut de masse Δm en fonction de n

(¹) J. Géhéniau, *Bull. Ac. R. Belg., Cl. des Sciences*, 5ᵉ série, 18, 1931, p. 921.

(²) A comparer à Th. De Donder, *Théorie mathématique de l'Électricité*, 1ʳᵉ partie, 1925, p. 169, et L. de Broglie, *L'électron magnétique*, 1934, p. 176, form. (25).

(³) Séance du 16 avril 1934.

(qui est en même temps la masse atomique arrondie), et l'on obtient une distribution frappante.

En première approximation, les points se placent sur trois droites dont les équations sont :

(1) $$\Delta m = -0,02583 + 0,00916 n,$$

(2) $$\Delta m = 0,073 + 0,00776 n,$$

(3) $$\Delta m = 0,245 + 0,00648 n.$$

La droite (1) est la plus remarquable; elle est réalisée, à quelques exceptions près, avec une précision qui dépasse le 1/10000 de la valeur des masses atomiques correspondantes. S'en écartent par excès : He, écart très apparent qui correspond à la grande stabilité du noyau d'hélium (part. α); puis à un moindre degré C_{12} et O_{16}. A partir de Ne_{20}, les points tombent sur la droite à la précision près des déterminations. Les éléments de nombre de masse n impair sont en général un peu au-dessous de la droite : B_{11}, Li_7, Cl_{35}, Cl_{37}. Elle se continue jusqu'à Zn_{64} avec une grande rigueur. Le point Cr_{52} arrive nettement au-dessus, mais il suffirait d'augmenter de 1/10000e la masse de cet atome pour rentrer dans l'ordre; un tel écart ne semble pas impossible.

Au voisinage de $n = 70$ environ, il se produit un coude brusque, et les points se placent sur une nouvelle droite (2) qui se poursuit jusqu'à Xe_{134}. Là un deuxième coude se manifeste, et une troisième droite (3) prend naissance, de coefficient angulaire encore plus faible, qui se continue, je le suppose du moins mais sans preuve, jusqu'à l'uranium. Il serait très intéressant de posséder des masses atomiques exactes dans cette région.

Un flottement se manifeste autour de la droite (2) : les deux points correspondant à Mo_{98} et Mo_{100} sont nettement trop bas. Ils se placent sur un alignement secondaire allant de Ar_{36} à Xe_{134} que l'on peut appeler droite (4), dont l'équation est $\Delta m = 0,005 + 0,008\,28 n$. Il est impossible de dire si cette droite (4) a une existence réelle et si d'autres éléments viendront s'y placer, ou si les valeurs admises pour Mo sont inexactes. Une seconde exception est offerte par les isotopes de l'étain, dont les points arrivent au-dessus de la droite (2) et se placeraient sur une nouvelle droite (5) partant de Zn_{64} et à peu près parallèle à (4). Son équation serait $\Delta m = 0,046 + 0,008\,13 n$.

Si l'on fait abstraction des droites (4) et (5) incertaines, et reconnaissant cependant l'existence d'un certain flou dans la région comprise entre les nombres de masse 70 et 134, on peut donc, dans l'ensemble, représenter les

défauts de masse par trois droites de coefficients angulaires décroissants, dont les équations (1), (2), (3) sont données plus haut. Dès maintenant, on peut essayer de *prévoir* les masses atomiques de nombreux atomes, et je vais, pour terminer, montrer par quelques exemples ce qui en est. J'ai choisi certain éléments qui sont considérés comme n'ayant pas d'isotopes, et des éléments à deux isotopes et pour lesquels, les masses exactes A_1 et A_2 étant calculées d'après leur Δm, on peut prévoir la proportion x selon laquelle ils entrent dans le mélange de façon à reproduire la masse atomique A_m que donne l'analyse chimique : $x_1 = A_2 - A_m / A_2 - A_1$.

Éléments.	Masses atomiques chimiques.	Isotopes.	Masses atomiques calculées.	Proportion des isotopes pour 100.
Na	22,997	Na_{23}	22,9939	
Al	26,97	Al_{27}	26,988	
Bi	209,00	Bi_{209}	209,02	
Ra	225,97	Ra_{226}	226,04	
K	39,10	K_{39}	38,978	92,5
		K_{41}	40,969	6,5
Ca	40,08	Ca_{40}	39,971	97,3
		Ca_{44}	43,964	2,7
Cu	63,55	Cu_{63}	62,9385	69,5
		Cu_{65}	64,9358	30,5

Le tableau rend compte de quelques résultats. Son examen semble autoriser à affirmer que les masses atomiques de Na, Al, et peut-être Ra, doivent être révisées. Il sera très intéressant de savoir si l'expérience confirme les prévisions relatives aux proportions d'isotopes Ca et K.

PHYSIQUE. — *Compensation de l'énergie électronique et de l'énergie de répulsion dans la molécule d'hydrogène.* Note de M. **Jean Savard**, présentée par M. A. Cotton.

Dans une précédente Note [1], nous avons posé le postulat suivant :

« L'énergie de répulsion $\Delta(U)$ s'exerçant entre les ions d'une molécule A_2, ayant perdu ses $2n$ électrons de liaison, est égale à la différence des accrois-

[1] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1122.

sements des valeurs des potentiels d'ionisation de la molécule et des atomes, par rapport à des lois linéaires de croissance de ces potentiels en fonction de leur ordre,

$$\Delta(U) = [\Sigma^{2n} I_m - 2n I_m] - [2\Sigma^n I_a - 2n I_a);$$

I_a et I_m étant les potentiels d'ionisation expérimentaux de l'atome et de la molécule (défini par le principe de Franck et de Condon); $\Sigma^{2n} I_m = I_m + I'_m + \ldots + I^{2n}_m$ représente le travail nécessaire pour arracher successivement à la molécule ses $2n$ électrons de liaison; $\Sigma^n I_a = I_a + I'_a + \ldots + I^n_a$ représente le travail nécessaire pour enlever successivement les n électrons de valence de l'atome ».

Ce postulat fut vérifié indirectement [1] en calculant, par son intermédiaire, les énergies de dissociation des molécules normales en atomes normaux.

Mais la molécule H_2 en permet une vérification immédiate. Dans ce cas, en effet, le postulat se simplifie et s'écrit :

$$\Delta(U) = I'_m - I_m;$$

c'est-à-dire : l'énergie de répulsion s'exerçant entre les deux noyaux H^+ est égale à la différence des potentiels d'ionisation de l'ion H_2^+ et de la molécule.

Il importe de définir la distance qui sépare les noyaux au moment où s'exerce l'énergie de répulsion $\Delta(U)$.

Nous partons d'une molécule normale : distance entre les noyaux 0,75 Å. Lui ayant enlevé un électron par bombardement électronique, nous obtenons un ion H_2^+ dont les noyaux sont toujours distants de 0,75 Å. Le travail dépensé est représenté par le potentiel d'ionisation expérimental de la molécule d'hydrogène : $I_m = 15,7$ volts.

Enlevons maintenant l'électron restant de notre ion H_2^+ sans changer la distance qui sépare les noyaux. Le travail dépensé, c'est-à-dire le potentiel d'ionisation de deuxième ordre sera I'_m. Les noyaux obtenus seront toujours séparés par 0,75 Å.

En d'autres termes, si nous considérons les courbes obtenues en portant en ordonnées les énergies potentielles U et en abscisses les distances r des noyaux, notre processus consiste à atteindre la courbe d'énergie

(1) *J. de Physique et le Radium*, 7e série, 4, 1933, p. 650, et 5, 1934, p. 27.

en répulsion des deux noyaux en nous élevant le long de la verticale $x = r_0 = 0,75$ Å.

L'énergie de répulsion ainsi définie est égale à

$$\Delta(U) = \frac{e^2}{r_0} = 19,65 \text{ volts.}$$

D'autre part, Hylleraas (¹) a calculé les constantes d'énergie de l'ion H_2^+ en fonction de la distance r.

Pour $r = 0,75$ Å, la seule énergie électronique est égale à $-2,6087$ Rh (R = constante de Rydberg; h, constante de Planck), ou 35,32 volts.

Le potentiel d'ionisation de l'ion, dont les noyaux sont distants de 0,75 Å, est donc 35,32 volts.

L'énergie de répulsion calculée par notre postulat sera

$$\Delta(U) = 35,32 - 15,7 = 19,62 \text{ volts}$$

en remarquable accord avec la valeur précédemment déduite de la loi de Coulomb.

Le principe de compensation est donc exactement vérifié.

OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES. — *Nouvelle méthode pour amplifier et produire des oscillations à basse fréquence.* Note (²) de M. **Th. V. Ionescu** et Mlle **Ionica Cerkez**, présentée par M. A. Cotton.

Sous la cloche d'une machine pneumatique nous avons disposé deux cylindres concentriques en aluminium dont la longueur a toujours été 6^{cm}, tandis que les diamètres des cylindres extérieurs ont été successivement 9; 6; 5 et 4^{cm}, et ceux des cylindres intérieurs 1,7; 0,7; 0,5 et $0^{cm},15$.

On pouvait vider la cloche jusqu'à 10^{-4} mm/Hg et y introduire de l'hydrogène à la pression voulue. Les cylindres pouvaient être successivement anode ou cathode; le courant était produit par une dynamo de 0,3 A × 2000 V et de 750 ohms de résistance intérieure.

On pouvait introduire un champ magnétique parallèle à l'axe des cylindres produit par deux bobines disposées à la manière de Helmholtz; ce champ pouvait varier entre 0 et 170 gauss.

(¹) *Zeitschrift f. Physik*, 71, 1931, p. 739.

(²) Séance du 16 avril 1934.

Lorsque la décharge passe, l'espace de Crookes, la lumière négative et l'espace de Faraday prennent la forme de cylindres concentriques.

Le champ magnétique rétrécit l'épaisseur de l'espace de Crookes [1]. Lorsque le cylindre extérieur joue le rôle de cathode, on observe deux espaces de Crookes et deux lumières négatives, l'une à l'extérieur du cylindre et l'autre, plus brillante, à l'intérieur de celui-ci.

Pour de grandes valeurs du champ magnétique, la surface de séparation

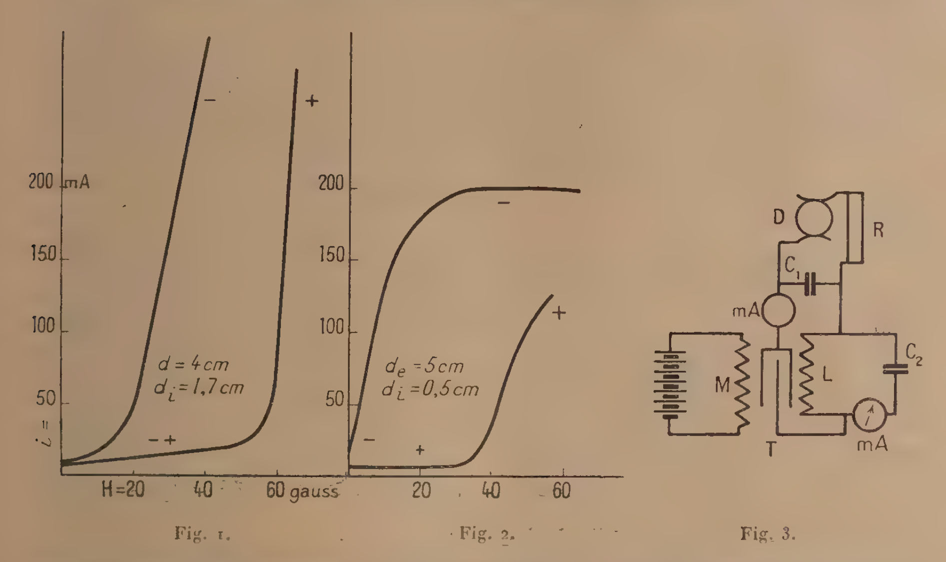


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

entre l'espace de Crookes et la lumière négative devient très nette; en même temps auprès de l'anode apparaît une lumière rose qui rappelle celle de la colonne positive dans les décharges striées.

Nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction du champ magnétique, l'excitation de la dynamo étant constante; mais nous avons aussi tracé des caractéristiques à potentiel constant des cylindres. Sur le graphique ci-dessus (*fig.* 1-2) d_e et d_i indiquent les diamètres des cylindres, — les signes + et — indiquent la polarité du cylindre extérieur —, l'intensité i du courant est donnée en milliampères et le champ magnétique H en gauss. Les caractéristiques variant avec le diamètre des

(1) Ces observations sont en accord avec celles de A. Güntherschulze (*Zeitschrift für Physik*, 24, 1924, p. 140), qui a employé une cathode plane et un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Nous montrerons ailleurs comment la densité de courant varie en fonction de l'épaisseur de l'espace de Crookes.

cylindres, on peut choisir des diamètres convenables pour construire des amplificateurs et des oscillateurs.

Le tube T en verre (*fig.* 3) contient un cylindre en aluminium de 3^{cm} de long dont le diamètre est de 5^{cm}. Sur son axe on voit un cylindre de 4^{cm} de long et de $0^{cm},5$ de diamètre. On introduit ce tube dans la bobine L qui à son tour est introduite dans la bobine M. Cette dernière produit un champ magnétique constant de valeur convenable qui s'ajoute au champ variable de la bobine L.

Si la bobine L a un nombre suffisant de spires et si le champ produit par M est nul, l'intensité du courant atteint, dans le cas de la figure 2, une très grande valeur. Dans ce cas l'on obtient des oscillations dans le circuit C_1, L, T. Le condensateur C_2 ne joue alors aucun rôle, par conséquent la fréquence des vibrations dépend seulement de L, C_1 et de la résistance R.

Si les caractéristiques ont la forme montrée sur la figure 1, pour obtenir les vibrations on a besoin du champ magnétique produit par M. Seulement dans ce cas il faut que le sens du champ soit tel que le courant augmente dans L lorsqu'il augmente en M.

Si le champ produit par M est de sens contraire, et a en outre une valeur convenable, les oscillations se produisent dans le circuit L, C_2, qui détermine lui seul leur fréquence.

Pour ces oscillations on a toujours besoin du champ magnétique quelle que soit la caractéristique du tube.

Nous avons obtenu des fréquences comprises entre 2 et 15000 périodes par seconde. La tension aux bornes du tube a été de 500-600 volts et la pression de l'hydrogène de $0^{mm},4$.

Le courant oscillant obtenu dans le circuit LC_2 a été de 0,5-1 ampère.

SPECTROSCOPIE. — *Vie moyenne d'un terme spectroscopique et largeur des raies spectrales.* Note de M. **Ion I. Agarbiceanu**, présentée par M. A. Cotton.

Le principe d'incertitude de Heisenberg appliqué au couple de variables canoniques conjuguées *temps-énergie* s'exprime de la manière connue : $\Delta t \times \Delta E = h$.

Cette relation justifie mathématiquement un fait relevé par l'expérience : savoir que les raies spectrales qui correspondent à une transition entre

deux niveaux d'énergie dont l'un n'est pas stable sont larges. Il manque pourtant une représentation physique qui nous permette de saisir de plus près la liaison entre la largeur spectrale des raies et l'instabilité d'une configuration d'énergie atomique ou moléculaire. Nous nous proposons ici de présenter une image simple de ce phénomène.

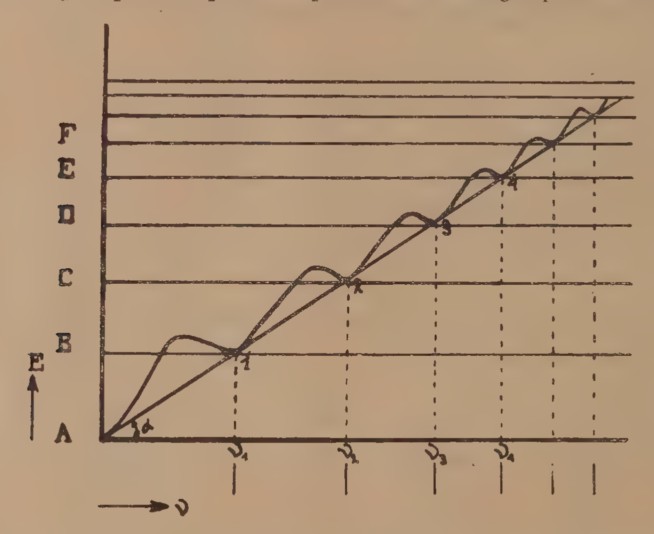
Considérons un ensemble de particules qui étant dans un même état initial absorbent de la lumière de même fréquence et suffisante pour les porter à un état quantique supérieur. L'absorption entraîne une perturbation de l'édifice formé à l'intérieur des particules par des couplages électriques et magnétiques déformables. Il résulte de cette déformabilité que, après l'absorption, les particules oscilleront un certain temps dans leur nouvel état quantique autour d'une même énergie potentielle minima. Ces oscillations d'énergie présentent des différences de phase.

Si nous admettons que les particules sont parfaitement identiques et qu'elles ont eu exactement la même énergie initiale, ces différences de phase proviennent seulement du fait que le processus de l'absorption s'étend sur un certain intervalle de temps (très petit). En somme les particules occuperont, pendant un certain temps, dans le nouvel état quantique, des positions d'énergie différente autour d'une même énergie potentielle minima. Supposons que la vie moyenne des particules dans l'état activé soit suffisamment longue. Ce fait permettra, en raison des amortissements des oscillations, une agglomération des particules dans l'état correspondant à la position d'énergie potentielle minima. Donc la majorité des particules occupera, dans un niveau d'énergie stable, une bande restreinte d'énergie. La combinaison des deux niveaux de cette sorte donnera une raie spectrale fine, comprenant un domaine de fréquences étroitement limité. Au contraire, si la vie moyenne des particules activées à un certain niveau est petite par rapport au temps d'amortissement des petites oscillations autour de la position d'énergie potentielle minima, les particules occuperont une bande d'énergie large dans le niveau et les raies correspondantes seront larges.

Le diagramme permet de se faire une image plus intuitive de ce que nous venons de dire. En ordonnées sont portées les énergies quantisées des particules; en abscisses les fréquences correspondantes. Les minima de l'onde dessinée représentent les états quantisés de nos molécules ou atomes. La droite qui joint ces minima est déterminée par la formule $E = \tang \alpha . \nu = h\nu$ avec $h = \tang \alpha$ où h est la constante de Planck.

La largeur des raies de fréquences ν_1, ν_2, ν_3, ... est déterminée par les

positions des particules autour des points o, 1, 2, 3, d'énergie potentielle minima, de chaque état quantique. Si la vie moyenne est suffisamment longue, les oscillations d'énergie, dans un état quantique donné, dont on a parlé plus haut, auront le temps de s'amortir et la plupart des molécules ou atomes seront groupés trés près des positions d'énergie potentielle minima.



Le diagramme indique que dans ce cas les raies correspondantes seront fines. Le contraire a lieu si la vie moyenne des particules est plus courte que le temps moyen d'amortissement des oscillations d'énergie.

Comme exemple de ce que nous venons de dire nous pourrions rappeler l'élargissement (¹) des raies d'absorption de I_2 en présence des gaz étrangers. L'adjonction d'un gaz étranger produit des chocs entre les molécules excitées de I_2 et les molécules du gaz ajouté. La vie moyenne des premières diminue et, suivant le processus indiqué plus haut, les raies s'élargissent.

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'existence du dimère O^4 dans l'oxygène liquide.* Note de M. **Guillien**, présentée par M. A. Cotton.

Dans le spectre d'absorption de l'oxygène liquide se trouvent 16 bandes comprises entre 3600 et 11000 angströms; nous avons recherché si ces

(¹) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 38.

bandes étaient dues à l'absorption par l'oxygène O^2, par le dimère O^4 ou par d'autres molécules.

Pour cela nous avons employé la méthode suivante : à la température constante de $-195°,6$ les rayons lumineux traversent une masse constante m_0 d'oxygène liquide de volume initial V_0 que l'on dilue d'azote pour arriver au volume V. S'il n'y avait pas dissociation et si la loi de Beer s'appliquait, l'aspect des bandes d'absorption ne changerait pas par dilution de l'oxygène. Des expériences déjà anciennes ([1]) avaient montré (sans qu'on l'ait expliqué) qu'une épaisseur $5e$ d'air liquide absorbe moins qu'une épaisseur e d'oxygène liquide. Nous avons, avec notre dispositif, photographié le spectre de 3600 à 11000 angströms.

Pour de grandes dilutions nous avons trouvé que l'absorption maxima des bandes comprises entre 6500 et 3600 Å diminue considérablement sans changement de largeur tandis que les bandes de longueur d'onde supérieure à 6500 Å deviennent notablement plus fines, l'absorption tendant vers une limite non nulle.

Nos mesures ont porté sur les bandes 7630 (Å), 5769, 5325 et 4773. Soit m la masse d'oxygène pur qui produirait la même absorption que la masse m_0 de volume V_0 diluée au volume V; par étude des clichés au microphotomètre enregistreur et application des lois du noircissement photographique ([2]) nous avons mesuré m/m_0 pour diverses valeurs de V/V_0.

V/V_0........	1,79.	2,6.	3,04.	3,43.	4,8.	5,5.	8,35.	9,8.	11,2.	11,5.	15,8.	17,7.
7630 : $100\,m/m_0$...	94	–	83	72	75	72	–	75	–	74	–	–
5769 : » ...	–	–	54	–	–	–	–	–	28	–	29	25
5325 : » ...	76	71	–	68	–	–	–	–	–	–	–	–
4773 : » ...	–	–	55	–	50	–	33	30	–	–	–	

Le tableau ci-dessus montre que l'absorption maxima varie de la même manière pour 5769, 5325, 4773 Å et d'une manière différente pour 7630 Å. La molécule absorbante n'est donc pas la même dans les deux cas. Les bandes de l'infrarouge et du rouge jusqu'à 6500 Å varient toutes de la même façon que la bande 7630, elles sont dues à la molécule d'oxygène O^2 comme 7630 Å qui correspond à la bande atmosphérique A résoluble en raies. Elles correspondent ([3]) au passage de l'état $^3\Sigma$ à l'état $^1\Sigma$ et à l'état $^1\Delta$.

([1]) Liveing et Dewar, *Phil. Mag.*, **40**, 1895, p. 268.

([2]) Fabry et Buisson, *Revue d'Optique*, **3**, 1924, p. 1.

([3]) Guillien, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1223.

Les bandes du spectre visible et ultraviolet de 6500 à 3600 Å sont dues à la molécule O^4. On est conduit à l'admettre pour les raisons suivantes :

1° dans l'oxygène gazeux comprimé, Janssen [1] a observé les mêmes bandes et remarqué que leur intensité est proportionnelle au carré de la densité du gaz; or, la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre $n.O^2 \rightleftharpoons 2.O^n$ exige $n = 4$ pour rendre compte de ce fait;

2° dans l'étude des mélanges d'oxygène et d'azote la loi d'action de masse ne peut représenter correctement nos résultats qu'avec $2.O^2 \rightleftharpoons O^4$;

3° le classement des bandes en systèmes montre que ces bandes ne sont pas en progression arithmétique avec les précédentes [2]. Le fait que les nombres d'ondes de la première bande des trois progressions arithmétiques de 6500 à 3600 Å ne sont pas 26194 cm^{-1}, 21027 cm^{-1}, 15860 cm^{-1} (nombres prévus d'après les valeurs des entiers m et n et les nombres d'ondes des bandes 7930 cm^{-1} et 13097 cm^{-1}, mais ont des valeurs légèrement différentes (26262, 20951, 15898 cm^{-1}), peut s'expliquer par la liaison de 2 molécules O^2.

Pour la molécule O^2, bien que la concentration augmente dans la dissociation, l'absorption diminue à cause de la variation du champ moléculaire qui rend en même temps les bandes plus fines. Pour la molécule O^4, les bandes gardent la même structure et en admettant que l'absorption soit proportionnelle à la concentration la loi d'action de masse permet de calculer le titre τ_0 en O^4 pour l'oxygène liquide pur.

Nous avons trouvé $\tau_0 = 0,51$ valeur supérieure à 0,4 nombre donné par Lewis d'après la susceptibilité magnétique [3]. Voici les valeurs du titre τ en O^4 calculées par la loi d'action de masse pour $\tau_0 = 0,51$ comparées aux valeurs de la courbe expérimentale :

V/V_0	1.	2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.
100τ mesuré	51	39	28	21	17	15	13	13
100τ calculé	51	39	28	22	18	15	13	13

On voit donc que l'oxygène liquide est un mélange d'oxygène proprement dit O^2 en équilibre avec le dimère O^4 en proportions du même ordre, que les bandes rouges et infrarouges $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$ sont dues à O^2, que les bandes du visible et de l'ultraviolet $^3\Sigma \rightarrow 2{}^1.\Sigma$; $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta + {}^1\Sigma$; $^3\Sigma \rightarrow 2.{}^1\Delta$ sont dues à O^4.

---

(1) *Comptes rendus*, **102**, 1886, p. 1352.

(2) GUILLIEN, *loc. cit.*

(3) *Journal of Am. Chem. Soc.*, **46**, 1924, p. 2031.

PHOTOCHIMIE. — *Le mécanisme d'action de la lumière sur les photocellules électrolytiques au sélénium.* Note de MM. **René Audubert** et **Jean Roulleau**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait qu'une électrode de platine recouverte de sélénium photosensible plongée dans un électrolyte donne lieu, quand on l'éclaire, à un effet photovoltaïque.

L'un de nous [1], après avoir montré que, dans presque tous les cas, la présence de l'eau était indispensable, a développé une théorie photoélectrochimique des effets Becquerel basée sur l'hypothèse de la photolyse de l'eau sous l'action du rayonnement. Cette théorie, vérifiée par l'expérience, conduit aux conclusions suivantes :

Les effets positifs (augmentation du potentiel de l'électrode éclairée), dus à une oxydation, sont d'autant plus élevés que le milieu est plus réducteur et d'autant plus petit que le milieu est plus oxydant.

Inversement, les effets négatifs correspondant à une réduction sont petits en milieu réducteur et élevés en milieu oxydant.

Nous avons cherché à voir si ces règles s'appliquaient aux électrodes Pt/Se afin de préciser si le mécanisme d'action de la lumière était photoélectrochimique ou électronique.

En premier lieu, si l'on mesure les effets présentés par le sélénium au contact de solutions organiques rendues conductrices par du KI (acétone, acétate de propyle, acétate d'isobutyle, acétate d'amyle, alcool méthylique, alcool éthylique, éther + CuI), on obtient des effets du même ordre de grandeur qu'en solution aqueuse; l'eau ne joue donc pas un rôle essentiel.

En outre, si l'on étudie l'influence de la nature chimique des électrolytes (iodure de potassium, hydrosulfite de sodium, formiate de sodium, perborate de sodium, persulfate de potassium, acide sulfurique), on vérifie que le photopotentiel du Se, qui est positif, est plus petit en milieu réducteur qu'en milieu oxydant, ce qui est le contraire des effets photoélectrochimiques; on est donc amené à penser que la lumière agit suivant un processus électronique, les électrons libérés par le rayonnement passant

---

[1] R. Audubert, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 800 et 265; **193**, 1931, p. 15; **194**, 1932, p. 82; **196**, 1933, p. 475 et 1588. *Les phénomènes photoélectrochimiques* (Rapport du IIe Congrès international de Chimie physique, Paris, 1933).

de l'électrode dans le liquide dont ils neutralisent les cations. S'il en est ainsi, l'influence de la nature chimique des électrolytes s'explique aisément; en effet, la probabilité d'émission photoélectronique est d'autant plus grande que la pression d'électrons du milieu est plus faible, c'est-à-dire que la solution est plus oxydante.

On trouve une autre preuve du comportement particulier des électrodes de sélénium en étudiant l'influence de l'intensité de la lumière. D'après la théorie photoélectrochimique, le photopotentiel $\mathcal{E}$ varie avec l'intensité conformément à la relation

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{F} \operatorname{Log}(1 + B\mathcal{J}),$$

où R représente la constante des gaz, T la température absolue, F le Faraday et B une constante qui varie avec la nature de la lame et celle du liquide.

Cette relation a été vérifiée ([1]) pour de nombreuses électrodes photosensibles : Cu/CuO, Cu/Cu^2O, Cu/CuI, Ag/Ag^2S, Cd/CdS et des lames métalliques recouvertes d'un film de matière colorante.

Avec les électrodes de sélénium, on vérifie bien que le photopotentiel varie, dans certaines limites, avec l'intensité de la lumière suivant une formule logarithmique avec $\mathcal{J}$; mais le coefficient de proportionnalité n'est plus égal à RT/F comme l'exige la théorie mais varie beaucoup d'une électrode à l'autre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'hydratation globale des ions du chlorure de lithium.* Note de MM. **F. Bourion** et **E. Rouyer**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons déterminé le degré d'hydratation globale des ions du chlorure de lithium, en étudiant par voie cryoscopique les équilibres moléculaires de la résorcine dans les solutions de ce sel, et choisissant la constante cryoscopique k' de manière que la constante d'équilibre

$$K_3 = \frac{c^3}{c'} = \frac{3C^2(330\Delta - ak')^2}{4a^2k'^2(3ak' - 330\Delta)}$$

ait la même valeur 3,500 que dans l'eau ([2]), travail faisant suite à des

([1]) R. Audubert et G. Lebrun, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 729.

([2]) F. Bourion, E. Rouyer et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1015.

recherches analogues relatives aux chlorures de potassium, sodium, ammonium, calcium, baryum, strontium et de nickel [1]. Dans l'expression précédente, c, c' et C^t sont respectivement les concentrations des molécules simple, triple et totale de la résorcine, cette dernière exprimée en molécules simples, Δ l'abaissement cryoscopique de la résorcine, et a la masse de résorcine par 100^g d'eau.

Nous avons étudié successivement les solutions de ClLi 1,00 et 0,5 M. Les concentrations sont estimées à 15° C. Nous avons observé :

	ClLi 1,00 M. $k' = 25{,}39$.		ClLi 0,5 M. $k' = 21{,}95$.	
Concentration.	Δ.	K_3.	Δ.	K_3.
0,250	0°,618	1,383	0°,542	2,408
0,375	0,921	1,320	0,791	2,429
0,500	1,215	2,559	1,024	2,419
0,625	1,468	2,684	1,259	2,724
0,750	1,747	3,119	1,496	3,115
0,875	2,011	3,306	1,721	3,308
1,000	2,277	3,532	1,942	3,403
1,125	2,527	3,543	2,1565	3,428
1,250	2,774	3,535	2,371	3,472
1,375	3,016	3,488	2,588	3,540
1,500	3,266	3,514	2,801	3,549
1,625	3,518	3,543	3,014	3,550
1,750	3,767	3,530	3,228	3,541
1,875	4,024	3,545	2,446	3,546
2,000	4,268	3,427	3,657	3,481

On voit que, pour $k' = 25{,}39$, K_3 moyen est 3,496 pour les solutions de ClLi 1,00 M lorsque la concentration en résorcine varie de 0,875 à 2,000 et que, avec $k' = 21{,}95$, K_3 moyen est 3,501 pour les solutions de ClLi 0,5 M lorsque la concentration en résorcine varie de 1,000 à 2,000.

Ainsi $K_3 = 3{,}500$ pour $k' = 25{,}39$ dans le cas des solutions ClLi 1,00 M et l'on calcule aisément par extrapolation, en utilisant les valeurs de K_3 correspondant à $k' = 21{,}97$, que $K_3 = 3{,}500$ pour $k' = 21{,}9513$.

Calcul de l'hydratation des ions. — 1° ClLi 1,00 M. Le pour cent x de l'eau présente dans la solution fixée sur le sel est :

$$x = \frac{100(25{,}39 - 18{,}4)}{25{,}39} = 27{,}53.$$

---

[1] F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1111; **197**, 1933, p. 52, et **198**, 1934, p. 175; Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 740; E. Rouyer, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 742 et 1156.

D'autre part, la considération de la densité de la solution de ClLi 1,00M montre que la masse de chlorure de lithium par 100g d'eau est 4g,3284, d'où l'on déduit le nombre de molécules d'eau fixé sur 1mol de ClLi :

$$\frac{27,53 \times 42,5}{4,3284 \times 18} = 15,02.$$

L'hydrate correspondant aux solutions de ClLi 1,00M est donc

$$ClLi\,15H^2O$$

plus élevé que les hydrates de chlorures d'ammonium, de potassium et même de sodium à la même concentration.

L'étude des nombres de transport (1) des ions des solutions ClLi 1,00M a conduit à l'hydrate ClLi 17 à 18H²O et une méthode analogue (2) a fourni l'hydrate ClLi 18H²O, un peu plus riche que celui que nous avons obtenu, alors que Schreiner (3) a déduit des mesures de l'activité des ions l'hydrate sensiblement moins élevé ClLi 9 à 10H²O.

2° ClLi 0,5M. Par un calcul analogue, on trouve pour les solutions ClLi 0,5M, en prenant $k' = 21,9513$ indiqué précédemment, que l'hydrate correspondant est

$$ClLi\,17,8H^2O$$

de degré un peu plus élevé que celui des solutions de ClLi 1,00M.

PHYSICOCHIMIE. — *Recherches complémentaires sur les spectres d'absorption du chlorure de sodium dans l'ultraviolet.* Note de M. **R. Trehin**, présentée par M. Ch. Fabry.

Les mesures qui font l'objet de cette Communication ont été effectuées par les procédés de photométrie photographique décrits d'autre part (4).

I. *Spectre d'absorption du sel gemme.* — J'ai utilisé la méthode différentielle : dans un bloc de sel gemme spécialement choisi, on a taillé deux lames à faces parallèles de 2 et 4cm d'épaisseur. Afin d'éviter l'altération de

(1) Baborovsky, Velisek et Wagner, *Journ. de Chimie physique*, **25**, 1928, p. 452-481.

(2) Kraus, *The Properties of Electrically conducting systems*, New-York, p. 201.

(3) *Z. anorg. Chem.*, **121**, 1922, p. 321, et **135**, 1924, p. 333; Djerram, *Ibid.*, **109**, 1920, p. 275.

(4) *J. de Physique*, 7e série, **4**, VIII, 1933, p. 440-456.

leurs surfaces, elles ont été maintenues serrées entre deux plaques de quartz. Le rapport des intensités d'une même radiation après son passage à travers l'une ou l'autre de ces lames ne dépend que de la différence de leurs épaisseurs. On en déduit facilement la densité optique Δ du sel gemme sous une épaisseur de 1^{cm}.

Cette densité a été comparée pour diverses longueurs d'onde, et dans les mêmes conditions d'épaisseur et de température, avec celle d'une solution aqueuse saturée de fragments du même cristal et avec celle d'une solution aqueuse de ClNa pur préparé comme il a été indiqué antérieurement (1).

Résultats. — Les trois spectres sont continus, mais la loi $\Delta = f(\lambda)$ est très différente pour le sel gemme et sa solution aqueuse. En particulier, le cristal est beaucoup plus transparent que la solution (2); il ne présente pas comme celle-ci l'effet de température (3). Le tableau suivant donne quelques précisions numériques :

Densité optique pour 1^{cm} d'épaisseur. Température : 20°.

Longueurs d'onde.....	2300.	2200.	2140.	2080.	2030.	1990.
Sel gemme....................	0,045	0,065	0,090	0.120	0,145	0,165
Solution aqueuse de sel gemme (5^m,5 par lit.)...............	0,058	0,090	0,230	–	–	–
Solution aqueuse de Cl Na pur (5^m,5 par lit.)...............	0,048	0,072	0,099	–	–	–

Il est visible qu'il existe une différence essentielle entre la nature des particules absorbantes dans ClNa cristallisé et dans sa solution aqueuse. La solution de sel gemme se montre plus absorbante que celle de ClNa pur dans l'ultraviolet lointain : cet écart est dû à des traces d'impuretés.

2. *Spectres d'absorption des solutions de chlorure de sodium dans la glycérine.* — Ces travaux ont été entrepris afin de montrer le rôle du solvant dans l'absorption des radiations ultraviolettes. La glycérine a l'avantage d'être transparente jusqu'à 2200 Å sous 2^{cm} d'épaisseur; et le chlorure de sodium s'y dissout en quantité appréciable sans former de combinaisons avec elle.

---

(1) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1089.

(2) Ce fait a d'ailleurs été signalé par divers auteurs : Lyman, *The Spectroscopy of the extreme ultraviolet*, 1914, p. 57; R. Quint, *Diplôme d'E. S. de Physique*, Paris, 1924, n° **253**; K. Tsukamoto, *Thèse*, Paris, 1927, p. 42-43; cependant, aucune étude quantitative systématique ne semblait avoir été entreprise.

(3) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1269.

La glycérine est d'abord agitée pendant plusieurs heures avec du chlore purifié par liquéfaction. Les liaisons éthyléniques des impuretés sont détruites. On distille ensuite dans le vide en prenant soin d'éliminer les têtes et les queues. Les résultats sont constants et reproductibles.

Résultats. — La glycérine ne présente pas d'effet de température sensible sous 2^{cm} d'épaisseur jusqu'à 150°. Au-dessus, l'absorption croît très vite et subsiste après refroidissement. Ce phénomène doit être attribué à un commencement de décomposition. L'absorption des solutions de ClNa dans la glycérine croît avec la température. Leur densité optique pour une longueur d'onde déterminée et dans les mêmes conditions d'épaisseur, de température et de concentration est très supérieure à celle des solutions aqueuses, ainsi que le montre le tableau suivant :

Densité optique pour 1^{cm} d'épaisseur
(Température 20°, concentration 1^{m},2 par litre).

Longueurs d'onde	2455.	2370.	2300.	2230.	2200.	2170.
Solution de ClNa dans la glycérine	0,110	0,158	0,205	0,260	0,290	–
Solution aqueuse de ClNa pur	0,016	0,018	0,023	0,028	0,032	0,038

Ces résultats mettent bien en évidence le rôle du solvant dans les phénomènes d'absorption.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le dépôt électrolytique du nickel en milieux de* pH *supérieur à* 7,0. Note de M. **Marcel Ballay**, présentée par M. Léon Guillet.

Les dépôts électrolytiques industriels de nickel sont effectués en solutions neutres ou peu acides de sels de nickel, de sulfate en général, alors que le dosage électrolytique du nickel se fait en solutions fortement ammoniacales, de pH voisin de 9 ou même supérieur, dans lesquelles le métal est engagé dans un complexe : l'électrolyte est alors de couleur bleu foncé.

Pour des pH compris approximativement dans la région 7,0-9,0, l'obtention de bons dépôts de nickel métallique est rendue impossible, avec la plupart des électrolytes habituels, par la formation d'hydroxyde ou de sels basiques. Le pH correspondant au début de précipitation dépend de la composition de la solution; la présence d'acide borique, par exemple, amène une précipitation prématurée tandis que les sels ammoniacaux,

l'acétate et le sulfate de sodium dans certaines conditions, retardent l'apparition de précipité.

Le dépôt de nickel se fait dans de bonnes conditions, tant qu'il n'y a pas de précipitation dans la gaine cathodique et sous réserve d'un rendement cathodique suffisant. En opérant sur des électrolytes étudiés pour ne pas donner de précipités nous avons pu obtenir de bons dépôts de nickel quel que soit le pH, entre 3,5 et 10, avec des densités de courant atteignant 10 amp/dm^2.

Les solutions de sulfate de nickel additionnées de grandes quantités de sulfate d'ammoniaque peuvent être alcalinisées sans précipiter, mais la concentration en nickel est limitée par la faible solubilité du sulfate double de nickel et d'ammonium.

Les sels de certains acides organiques empêchent la précipitation d'hydroxydes ou de sels basiques des métaux du groupe du fer; l'action des acides tartrique et citrique sur les solutions de sels ferriques est souvent utilisée en analyse. Nous avons étudié comment se comportaient les solutions de nickel dans des conditions analogues. Certains acides-alcools empêchent la précipitation, même dans des solutions riches en nickel, surtout en présence de petites quantités de sels ammoniacaux.

L'acide citrique et ses sels alcalins sont pratiquement les plus intéressants. Les solutions de sulfate de nickel additionnées de quantités suffisantes de citrate de sodium tribasique ne précipitent plus par l'ammoniaque. Pour des concentrations en nickel de 20,8 et 45 g/l les quantités minima de citrate nécessaires pour éviter la précipitation sont telles que le rapport de la concentration atomique en nickel à la concentration moléculaire en citrate soit voisin de 2. Ce rapport diminue pour des concentrations plus faibles en nickel.

L'acide glycolique et l'acide lactique agissent de la même manière. Une solution de sulfate de nickel contenant 20,8 g/l de métal et 150 g/l d'acide glycolique ne précipite pas par l'ammoniaque. De même, il ne se forme pas de précipité d'hydroxyde en présence de lactate d'ammonium mais il se produit très lentement un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante, qui peut être un lactate de nickel. Le lactate de sodium se comporte de même en présence de petites quantités de sels ammoniacaux.

Par contre les acides malique et tartrique, le glucose, le maltose, la glycérine, n'empêchent pas la précipitation dans les solutions que nous avons étudiées, contenant plus de 20^g de nickel par litre. Lorsqu'on alcalinise par l'amoniaque une solution de SO^4Ni contenant du tartrate neutre

de sodium ou du sel de Seignette, la solution se prend en une gelée qui ne se redissout pas dans l'ammoniaque concentrée. Cette gelée paraît être constituée d'un composé de l'acide tartrique et du nickel, peu soluble en milieu neutre ou alcalin.

Nous avons particulièrement étudié l'électrolyse d'une solution contenant par litre : Ni = 20^g,8, NH^4 = 6^g,3, Cl = 6^g,0, citrate de Na neutre cristallisé = 150^g. A la température de 40° des dépôts ont été effectués avec des densités de courant cathodiques de 2 à 10 amp/dm², à des pH variant de 3,6 à 9,8. Dans la zone alcaline, les dépôts sont peu fragiles mais se fissurent cependant lorsqu'on leur fait subir de fortes déformations permanentes. Nous avons obtenu au pH 9,5 des dépôts de plus de 0^{mm},5 d'épaisseur sur cathode de laiton (densité de courant : 10 amp/dm²; température : 40°). Le tableau ci-dessous donne les rendements cathodiques obtenus avec le même électrolyte, la quantité de courant étant mesurée dans un voltamètre à sulfate de cuivre et le nickel étant supposé bivalent dans l'électrolyte.

Température.	Densité de courant amp/dm².	pH.	Rendement cathodique pour 100.
41°	2,2	5,0	59,2
41	2,1	7,0	90,0
40	2,1	9,6	94,2

Pour les mêmes densités de courant à l'anode, le rendement anodique est voisin de 100 aux pH 5,0 et 7,0 mais tombe à 88 pour 100 au pH 9,6.

Signalons enfin qu'en l'absence de citrate, dans un électrolyte fortement ammoniacal, analogue à ceux utilisés pour le dosage électrolytique du nickel mais contenant 20,8 g/l de nickel nous avons constaté un rendement cathodique d'environ 82 pour 100 à 50° avec une densité de courant cathodique de 1,1 amp/dm². Il ne semble pas que le nickel soit à l'état monovalent dans ce type d'électrolyte comme on l'a cru quelquefois.

EFFET RAMAN ET CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres Raman du cyclopentanol, de quelques alcools dérivés du cyclopentène, et du cyano-1 cyclopentène-1*. Note de M. **Léon Piaux**, présentée par M. Delépine.

MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil (1) ont publié un des spectres Raman de carbures cyclaniques ou cycléniques comprenant notamment

(1) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1574; **196**, 1933, p. 780; **197**, 1933, p. 1407.

ceux du cyclopentane et du cyclopentène, des méthyl-1 et éthyl-1-cyclopentanes et Δ-1 cyclopentènes. J'ai publié, de mon côté, les spectres de la cyclopentanone et de quelques autres cyclanones [1].

Disposant, grâce aux travaux de M. Urion (voir la Note ci-après, p. 1518), de trois alcools dérivés du cyclopentène, les Δ-1-cyclopentényl méthanol, éthanol-1′ et propanol-1′, j'en ai fait les spectres, pour les comparer à celui du cyclopentène; ayant trouvé pour ce dernier corps des résultats légèrement différents de ceux qu'avaient indiqués les auteurs précédents, je les rapporte également ci-dessus. D'autre part, désireux d'étudier l'influence réciproque des liaisons C = O et C ≡ N conjuguées, j'ai préparé le cyano-1 cyclopentène-1 encore inconnu et j'en ai étudié le spectre Raman. J'ai été amené, enfin, pour compléter ce travail, à étudier l'effet Raman du cyclopentanol, non encore examiné à ce point de vue, à ce que je crois.

Voici les spectres obtenus, les fréquences en chiffres gras sont celles qui paraissent se conserver dans la plupart des corps de la série (tf, très faible; f, faible; af, assez faible; m, moyenne; aF, assez forte; F, forte; TF, très forte; b, bande; l, large).

Cyclopentène. — 388 (m), **899** (F), 935 (f), 964 (F), **1025** (bm), 1108 (F), **1207** (bm), **1296** (m), **1441** (F), **1467** (aF), 1586 (tf), 1615 (F), 2857 (F), 2878 (m), 2913 (F, bl), 2953 (F), 3060 (F).

Cyclopentène (nombres obtenus par MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil). — 380, 901, 964, 1031, 1205,4, 1445, 1622, 2836, 2884, 2913, 2952.

Cyclopentènylméthanol. — 366 (af), 420 (m), 482 (af), 792 (tf), 826 (tf), 870 (m), **888** (aF), 933 (af), 949 (af), 983 (m), **1022** (m), 1080 (tf), 1133 (f, bl), **1202** (aF), **1296** (m), 1385 (f), **1443** (TF), **1466** (m), 1656 (F), 2848 (TF), 2902 (TF, l), 2952 (TF, l), 3048 (m, bl).

Cyclopentényléthanol-1′. — 221 (f), 329 (m), 385 (af, b), 470 (b, f), 506 (m), 853 (F), **893** (F), 948 (aF), 985 (af), 1006 (m), **1026** (m), 1039 (af), 1079 (m, bl), 1160 (bm), **1207** (aF), 1231 (af), 1250 (af), **1294** (m), 1318 (af), 1343 (tf), 1385 (f), **1444** (TF), **1468** (aF), 1616 (tf), 1651 (TF), 2848 (TF), 2901 (TF, l), 2932 (TF), 2956 (aF), 2978 (TF), 3051 (b, aF).

Cyclopentènylpropanol-1′. — 365 (af), 854 (m), **895** (aF), 950 (aF), **1029** (m, bl), 1159 (af), **1206** (m), 1226 (f), **1294** (m), 1343 (f), 1383 (bf), **1441** (F), **1464** (aF), 1616 (tf), 1650 (F), 2848 (F), 2876 (m), 2908 (F), 2937 (F), 2965 (aF, bl), 3052 (m, bl).

Cyano-1 cyclopentène-1. — 175 (F), 370 (f), 450 (f), 505 (m), 534 (f), 803 (tf), 833 (tf), 866 (aF), **896** (aF), 953 (F), **1020** (m), 1139 (m, bl), **1210** (m), 1257 (m),

---

[1] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1647.

1299 (m), 1325 (m), **1437** (F), **1468** (m), 1588 (tf), 1615 (TF), 2218 (TF), 2848 (m), 2868 (m), 2950 (F, btl), 3076 (aF, l).

Cyclopentanol. — 841 (bm), **892** (F), 966 (tf), 997 (bm), **1032** (aF), 1066 (f), 1177 (f, bl), **1200** (tf, bl), **1447** (F, bl), 2857 (m), 2875 (F), 2922 (F), 2953 (TF, bl).

Conclusions. — 1° J'ai retrouvé pour le cyclopentène des nombres très voisins de ceux qui avaient été indiqués par MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil ([1]); cependant j'ai trouvé quelques raies nouvelles, dont une forte à 1108 cm^{-1}; pour la raie éthylénique, j'ai trouvé une fréquence un peu plus faible que celle que donnent ces auteurs, ce qui rend encore plus frappante la différence considérable entre le cyclopentène (1615 cm^{-1}) et le cyclohexène (1655 cm^{-1}).

2° Les raies 889, 1032, 1205, 1290 du cyclopentane ([1]) se retrouvent dans la plupart des composés étudiés, saturés ou non, avec de très faibles variations de fréquences et d'aspect; la raie 889 a été retrouvée d'autre part dans le méthylcyclopentane, à 890 ([1]), dans la cyclopentanone, à 893 ([2]), et à 888 dans la méthyl-1 cyclopentanone-2 ([2]); les raies de la région 1445 et du groupe 2850-2950 se retrouvent bien entendu dans tous les corps décrits, ce sont les raies des CH^2.

3° Le cyclopentène donne une raie très faible à 1586; j'ai trouvé des raies analogues, à 1616 dans deux des alcools, à 1588 dans le dérivé cyané; ces raies restent inexpliquées pour le moment.

4° On constate un accroissement très important de la fréquence éthylénique par substitution du reste CHOH-R à un hydrogène; il en est de même par substitution d'un reste alcoyle ([1]).

5° La conjugaison des liaisons $C = C$ et $C \equiv N$ produit un abaissement considérable de chacune d'elles : 1615 (au lieu de 1650 pour l'alcool qui donne le chiffre le plus faible) et 2218 (au lieu de 2245 pour les nitriles de la série grasse).

On retrouve ici le phénomène signalé par Bourguel ([3]) dans le cas des conjugaisons de la liaison $C = C$ avec elle-même et avec la liaison $C = O$.

6° Le spectre des composés cyclopenténiques étudiés présente une bande assez forte dans la région 3050-3100 cm^{-1}; Bourguel ([4]) avait trouvé un résultat analogue sur les composés éthyléniques de formule générale $CH^2 — CH.R$.

([1]) *Loc. cit.*

([2]) *Loc. cit.*, p. 1647.

([3]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 311.

([4]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1736.

Note sur le cyano-1 cyclopentène. — Ce composé a été obtenu en appliquant à la cyanhydrine de la cyclopentanone la méthode de déshydratation appliquée à quelques autres exemples par D. et P. Gauthier (1) : action de $SOCl^2$ et de la pyridine; on obtient ainsi un liquide à forte odeur de noyau; ses constantes sont :

$$Éb_{15} = 58\text{-}60^o; \quad D_4^{23} = 0{,}9226; \quad n_D^{23} = 1{,}4710;$$
$$R_m \text{ calc.} = 28{,}12; \quad R_m \text{ théorique} = 26{,}96 \text{ (nombres d'Eisenlohr)}.$$

Le produit a été identifié par saponification avec un acide déjà connu.

EXPLOSIFS. — *Expériences de micropyrotechnie. Les phénomènes lumineux produits par la détonation d'un explosif d'amorçage (azoture de plomb) sont dus à l'onde de choc et non à l'expansion des gaz qui lui succède.* Note de MM. **A. Michel-Lévy** et **H. Muraour**, présentée par M. G. Urbain.

Si l'on en excepte les études d'interférences exécutées par Mach en faisant détoner de petites quantités d'explosifs sur des plaques enduites de noir de fumée et les très belles cinématographies d'ondes de choc obtenues par Cranz, l'étude des phénomènes qui accompagnent la détonation n'a, jusqu'ici, été exécutée que sur des quantités relativement grandes d'explosifs.

Dans une précédente Note (2) nous avons montré la possibilité d'étudier certains de ces phénomènes en faisant détoner, sur une plaque de verre, des quantités très faibles, de l'ordre de quelques milligrammes, de certains explosifs d'amorçage et en examinant ensuite au microscope la structure des dépôts formés.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons cherché à fixer sur la plaque photographique les phénomènes lumineux qui accompagnent la détonation des explosifs d'amorçage.

Nous avons disposé sur une plaque de verre épaisse une série de granules d'azoture de plomb à égale distance les uns des autres et suivant les côtés d'un triangle isoscèle à angles arrondis.

En faisant détoner par un fil de platine rougi électriquement le granule situé au sommet du triangle isoscèle, nous avons provoqué le départ de deux

(1) *Bull. Soc. chim.*, **49**, 1931, p. 667.
(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 825.

ondes de choc qui se sont propagées en même temps suivant les deux côtés égaux de ce triangle, pour venir s'affronter l'une contre l'autre au milieu de la base opposée; il en est résulté *une interférence lumineuse unique* entre les deux granules du centre de cette base, qui a été enregistrée photographiquement à un grossissement de quatre fois (*fig.* 1).

Or la figure, laissée sur la plaque de verre par le plomb déposé et trans-

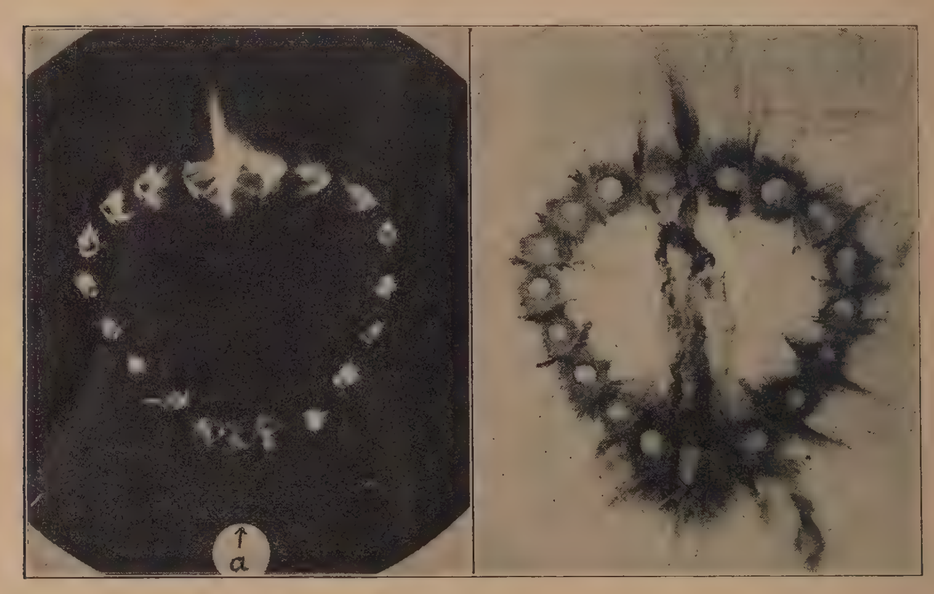


Fig. 1 Gross. × 4. Fig. 2.

Fig. 1. — Phénomènes lumineux de la détonation. Chaîne de granules d'azoture de plomb amorcée en *a* par fil rougi. Interférence unique au milieu de la base. Remarquer à chaque granule le point d'impact de l'onde venue du granule précédent.

Fig. 2. — Dépôts de plomb laissés par les gaz après la détonation enregistrée sur la figure 1. Remarquer les interférences de plomb dans chaque espace intergranulaire.

porté par les gaz après la détonation, montre *autant d'interférences qu'il y a d'intervalles intergranulaires* et, en outre, une importante interférence suivant la bissectrice de l'angle au sommet (*fig.* 2).

La comparaison de ces deux figures, si différentes, montre que les phénomènes lumineux ne résultent pas des déplacements de gaz et de particules de plomb mais uniquement de l'onde de choc qui les précède et se propage à une vitesse bien supérieure.

Cette constatation s'accorde avec le fait que la forme exacte de chaque granule d'explosif est reproduite par une figure lumineuse qui est due à la

rencontre de l'onde de choc sur la surface air-explosif; et aussi avec celui que les raies lumineuses partant de cette figure dans l'air sont dirigées à l'opposé du point de départ de la détonation, alors que les projections de plomb par les gaz ont lieu avec la même intensité dans toutes les directions autour de chaque granule d'azoture de plomb.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la combinaison des métalloïdes et des oxydes basiques.* Note [1] de M. M. **Lemarchands** et Mlle D. **Saunier**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Si l'on met en présence un métalloïde et un oxyde basique, on doit constituer un système chimique actif capable d'évoluer avec production de chaleur ou de travail et formation d'un sel [2]. Nous sommes arrivés à préparer Ag^2OI^2, par l'action directe de l'iode dissous dans le tétrachlorure de carbone sur l'oxyde d'argent anhydre.

Agitée à la température ordinaire, la solution se décolore progressivement, en même temps que le solide devient vert clair.

Propriétés physiques : pas de cristallisation apparente au microscope; densité 5,528.

Pratiquement insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas à froid, Ag^2OI^2 est très peu soluble dans le tétrachlorure de carbone au sein duquel il a été préparé.

Propriétés chimiques :

1. *Action de la chaleur.* — Sa décomposition commence à 148° et est complète à 170°; il perd de l'oxygène et laisse un résidu d'iodure d'argent.

2. *Action de la potasse.* — Dans une solution de potasse maintenue à l'ébullition pendant 30 minutes, il se forme un dépôt floconneux brun d'oxyde d'argent; tandis que de l'iodure et de l'iodate de potassium passent dans la liqueur :

$$3Ag^2OI^2 + 6KOH = 6AgOH + IO^3K + 5KI.$$

La présence d'iodate dans cette liqueur est démontrée par la libération d'iode que l'on observe en acidulant par HCl.

---

(1) Séance du 26 mars 1934.

(2) M. Lemarchands, *La Chimie raisonnée*, Paris, 1914, p. 30.

3. *Pouvoir oxydant.* — Ag^2IO^2 cède son oxygène à As^2O^3 en solution acide, avec formation d'un résidu insoluble de AgI.

4. *Action des acides.* — Dans l'acide nitrique étendu il se forme un mélange jaune d'iodure et d'iodate d'argent :

$$3Ag^2OI^2 \rightarrow AgO^3I + 5AgI.$$

Dans l'ammoniaque concentrée, l'iodure d'argent blanchit et l'iodate se dissout; par évaporation on sépare des cristaux incolores d'iodate d'argent, de densité 5,417 [Clarke (1) donne 5,402].

Il s'agit bien d'iodate et non d'un periodate d'argent, qui serait fortement coloré. D'ailleurs la perte de poids sous l'action de la chaleur correspond bien à la composition $AgO^3I + 5AgI$.

L'acide sulfurique étendu et l'acide acétique réagissent de même.

5. *Action du brome.* — Le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone déplace partiellement l'iode du composé Ag^2OI^2.

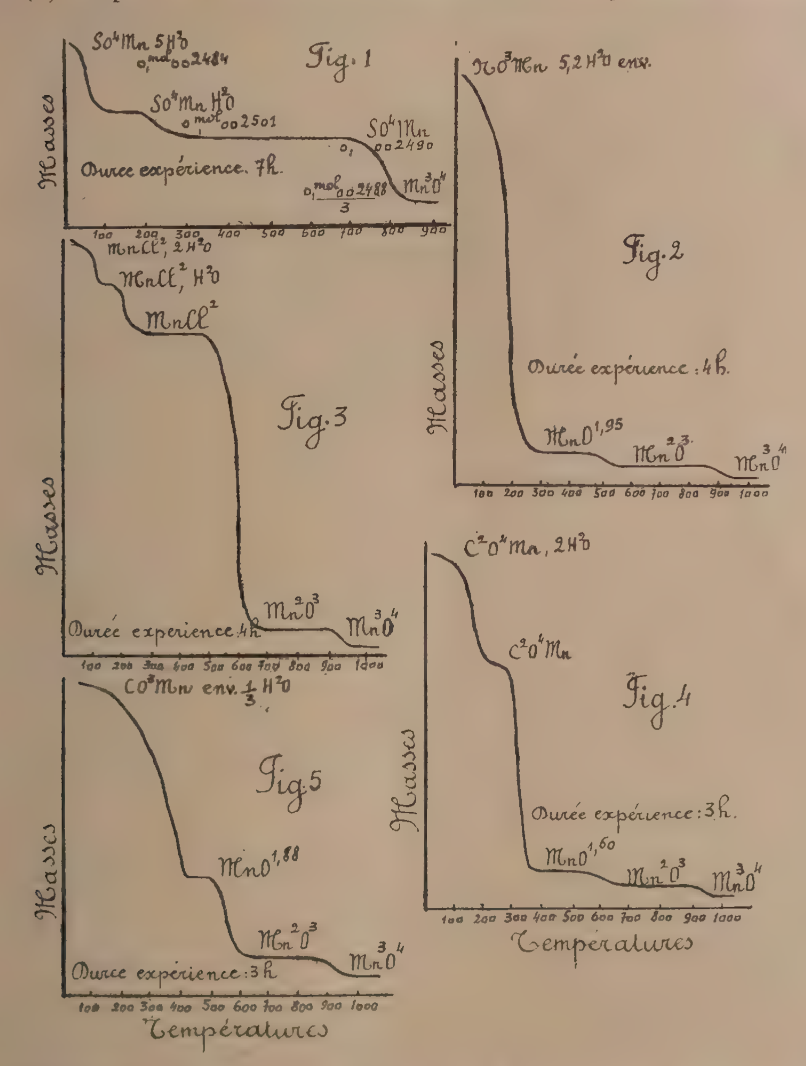
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique des sels manganeux dans un courant d'air.* Note de M. **Pierre Dubois**, présentée par M. G. Urbain.

Les résultats obtenus par divers auteurs dans la décomposition thermique des sels manganeux sont assez divergents. Le grillage du chlorure sec donne, d'après Gorgeu (2), un sel de formule approximative : $2Mn^2O^3, MnCl^2$; le carbonate et l'oxalate fournissent des oxydes intermédiaires entre MnO^2 et Mn^2O^3.

J'ai repris ces études à l'aide d'un dispositif inspiré des travaux de M. Guichard (3). Le produit à décomposer est soumis, dans un four électrique, à une élévation de température à peu près proportionnelle au temps. Ce résultat s'obtient en plaçant dans le circuit de chauffage une résistance qu'on supprime progressivement. Pour cela, du mercure s'écoule lentement dans un tube en pyrex contenant cette résistance enroulée en hélice. On crée, à l'aide d'une trompe, un léger courant d'air ascendant dans le four placé verticalement, l'ouverture dirigée vers le bas. Le creuset,

(1) *Am. J. Sc.*, 14, 1877, p. 281.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, 49, 1888, p. 668.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 62.

renfermant la substance, est supporté par le fléau d'une balance spéciale [1] adaptée au tracé de la courbe : variation de poids en fonction de



la température repérée par un couple placé dans le four. Dans une série d'expériences, sur un même sel, on obtient, en modifiant légèrement les

(1) PIERRE DUBOIS, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1162.

conditions opératoires (vitesse de chauffe, masse du sel), des températures de décomposition commençante assez différentes.

Étude du sulfate (*fig.* 1). — Si l'on ajoute de l'alcool à 95° à une solution saturée à 20° en sulfate, il se forme deux phases liquides. Par décantation de la phase alcool + eau qui surnage et additions répétées d'alcool, on obtient des cristaux de $SO^4Mn.5H^2O$. La décomposition thermique de cet hydrate donne $SO^4Mn.H^2O$. Ce sont les seuls dont l'existence est certaine, au-dessus de 20°, d'après le diagramme résumant les études faites par voie humide ([1]).

Étude du nitrate (*fig.* 2). — Le sel déliquescent fond, vers 30°, dans son eau d'hydratation. La décomposition ne montre ici l'existence d'aucun hydrate. Elle laisse, vers 280°, un bioxyde impur [$MnO^{1,95}$] qui par lavages répétés à l'acide azotique, puis à l'eau donne du bioxyde pur. Ce produit, comme le bioxyde impur, se décompose ensuite en Mn^2O^3 puis Mn^3O^4 [lire, *fig.* 2, $(NO^3)^2Mn$].

Étude du chlorure dihydraté (*fig.* 3). — D'après divers auteurs l'existence du chlorure à 1 H^2O semble incertaine. La méthode ici employée donne cet hydrate. On obtient aussi, facilement, le chlorure anhydre sans employer, comme on le fait habituellement, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. L'analyse des produits obtenus, avant décomposition totale du chlorure, montre qu'il se forme des oxydes intermédiaires entre MnO^2 et Mn^2O^3. Le chlorure, fondu vers 650°, est retenu énergiquement, après lavage, par ces oxydes dont la composition est trop variable pour qu'on puisse envisager l'existence d'oxychlorures définis.

Étude de l'oxalate dihydraté (*fig.* 4). — Il donne l'oxalate anhydre puis un produit d'oxydation de composition assez voisine de $MnO^{1,60}$ contenant souvent du carbonate.

Étude du carbonate (*fig.* 5). — On obtient aussi dans un certain intervalle de température un produit de composition fixe mais peu reproductible d'une expérience à l'autre. Il contient du carbonate et dans le cas de la figure 5 l'analyse donnait pour l'oxyde $MnO^{1,88}$.

Conclusions. — La méthode employée semble commode pour préciser les conditions de l'analyse gravimétrique. Elle fournit un dosage facile et précis (consulter les nombres, cités en exemple, *fig.* 1) des sels manganeux. Enfin elle donne, pour le chlorure, l'oxalate et le carbonate des produits d'oxydation intermédiaires entre Mn^2O^3 et Mn^3O^4. Une étude aux rayons X, déjà commencée, montrera peut-être quelle est la nature de ces oxydes.

([1]) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 9, p. 507.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'azotate neutre de zirconium.* Note (¹) de M. **H. Pied** et Mlle **M. Falinski**, présentée par M. G. Urbain.

L'existence de l'azotate neutre de zirconium, $(NO^3)^4Zr, 5H^2O$, signalée par Paykull (²), puis par Rosenheim et Frank (³), a été contestée par Chauvenet et Nicolle (⁴).

Nous avons évaporé dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de soude caustique des solutions de zircone dans un grand excès d'acide azotique. Que l'on parte de zircone hydratée fraîchement précipitée et d'acide azotique à 52 pour 100 environ comme le faisaient Rosenheim et Frank, ou de zircone plus ou moins déshydratée et d'acide azotique fumant (⁵), on obtient les mêmes cristaux transparents contenant environ un atome de zirconium pour quatre radicaux nitriques. Mais il est impossible de séparer complètement ce sel de ses eaux mères, et l'on peut craindre que les résultats analytiques ne correspondent à un mélange d'azotate de zirconyle et de solution saturée fortement nitrique. La méthode des restes de Schreinemakers permet de lever cette difficulté.

Nous avons préparé des mélanges en équilibre de solution et de cristaux, contenant des proportions différentes d'acide azotique et de zircone.

Pour chacun d'eux, nous avons analysé : 1° une partie de la solution séparée des cristaux; 2° un échantillon de cristaux plus ou moins imprégné d'eaux mères; 3° un mélange de cristaux et d'eau mère.

Le zirconium a été dosé par précipitation en oxyde hydraté au moyen de l'ammoniaque et calcination en ZrO^2.

L'acide azotique a été tout d'abord dosé par réduction en NH^3, au moyen du mélange — soude et alliage Dewarda — en recueillant l'ammoniac dégagé dans de l'acide SO^4H^2 titré. Ensuite nous avons cherché à opérer plus rapidement par titrage conductimétrique à la soude. Cette méthode ne

(¹) Séance du 9 avril 1934.

(²) *Berichte d. chem. Ges.*, **12**, 1879, p. 1719.

(³) *Berichte d. chem. Ges.*, **40**, 1907, p. 803.

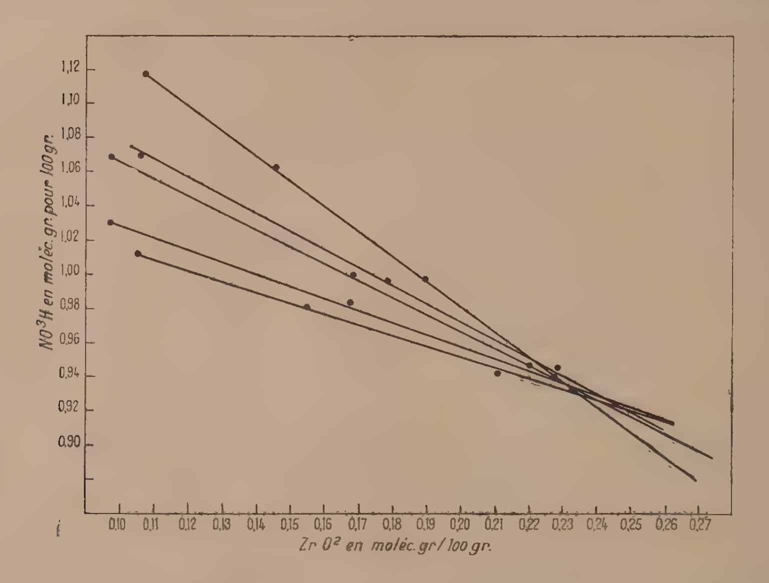
(⁴) *Comptes rendus*, **166**, 1918, p. 781.

(⁵) Soit, encore, à partir d'azotate de zirconyle (obtenu sous forme de poudre blanche par concentration au bain-marie d'une solution nitrique de zircone) dissous dans le minimum d'eau et additionné d'acide azotique concentré. Avec des produits non fraîchement préparés, on peut ne pas obtenir de cristaux.

donne de résultats corrects que si l'on opère en présence de base faible (ammoniaque, hexaméthylène tétramine, antipyrine) [1].

L'erreur commise dans le dosage du zirconium a été au maximum égale à 0,5 pour 100 et dans le dosage de l'acide nitrique à 1 pour 100.

Les résultats sont figurés sur le diagramme suivant où les abscisses repré-



sentent le pourcentage en zircone et les ordonnées le pourcentage en acide azotique, exprimés l'un et l'autre en molécules-grammes pour 100^g de mélange.

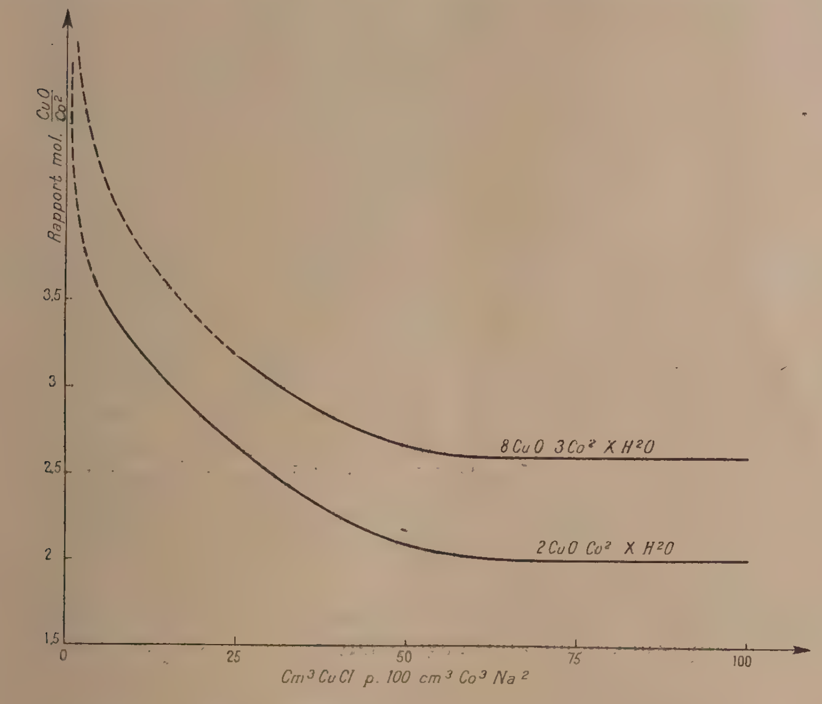
On voit que, pour chaque mélange étudié, les points représentant la composition des trois prélèvements sont situés sur une même droite. Ces différentes droites concourent, aux erreurs d'expériences près, en un point correspondant à la formule $(NO^3)^4Zr, 5H^2O$; il ne subsiste donc aucun doute sur l'existence de ce composé.

---

[1] Contrairement à Chauvenet (*Ann. de Chimie*, 13, 1920, p. 85), dans aucun cas on n'a pu observer de discontinuités nettes correspondant aux nitrates basiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les carbonates basiques de cuivre bleus.* Note [1] de Mlle **Suzanne Hémar**, présentée par M. G. Urbain.

La révision des nombreux carbonates de cuivre proposés jusqu'à maintenant nous a conduite à la conclusion suivante : 1° les carbonates [2] $8CuO.3CO^2$ et $5CuO.2CO^2$, que l'on croyait obtenir en traitant par l'eau le



La courbe I correspond aux conc. mol. : 0,025-0,05 au litre.
La courbe II correspond aux conc. mol. : 0,125-0,5-1 au litre.

sel $(CO^3)^2CuNa^2.3H^2O$, n'existent pas ; la réaction fournit de la malachite hydratée ; 2° quant aux autres carbonates [3] obtenus en précipitant le carbonate de sodium par le sulfate de cuivre, on ne peut émettre de conclusions

(1) Séance du 19 mars 1934.

(2) Struve, *Jahresb. geol. Bund.*, 1851, p. 367 ; Pickering, *J. chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1409.

(3) Pickering, *J. chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1409 ; Gröger, *Z. anorg. Chem.*, 24, 1900, p. 127.

nettes à leur sujet. L'ion sulfurique, contenu dans le précipité, peut être considéré comme lié au cuivre sous forme de sel neutre ou basique et ceci permet d'établir des formules différentes du carbonate cuivrique.

Il subsiste donc un doute sur la formule du précipité immédiatement formé par l'action du carbonate de sodium sur le sulfate de cuivre, par suite de la présence d'ions sulfuriques dans le produit obtenu. Nous avons cherché à remédier à cet inconvénient en employant un autre sel cuivrique. A cet effet le système $CO^3Na^2 + Cl^2Cu$ a été étudié. Les résultats figurent sur le graphique ci-dessus.

On voit qu'en précipitant des solutions équimoléculaires de CO^3Na^2 et Cl^2Cu nous obtenons pour certaines proportions du mélange deux composés définis :

$8\,CuO.3\,CO^2.xH^2O$, pour de faibles concentrations;

$2\,CuO\,CO^2.xH^2O$, pour des concentrations plus élevées.

Afin de compléter ce travail, les phases solides ont été laissées dans leur eau mère; ceci nous a permis de déterminer les zones de formation de la malachite hydratée et du carbonate double de sodium, deux sels qui, on le sait, apparaissent dans de telles circonstances. L'analyse de cette malachite, séchée sur SO^4H^2 jusqu'à poids constant, conduit à la représenter par la formule $2\,CuO\,CO^2.1,5\,H^2O$. Sa décomposition thermique a été étudiée par deux méthodes : *a*. dessiccation à température régulièrement croissante (Guichard) (¹); *b*. dessiccation à température fixe jusqu'à poids constant. Les résultats obtenus ont été enregistrés sur des courbes, et ces dernières ne présentent pas de palier entre ceux de $2\,CuO\,CO^2.1,5\,H^2O$ et de l'oxyde CuO.

La malachite à une molécule d'eau, si elle existe, ne prendrait donc pas naissance en opérant comme nous l'avons fait.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation du sorbose en présence de pyridine.* Note de M. **Georges Arragon**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré (²) que l'acétylation du sorbose par l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc donne à 0° du tétraacétylsorbose et à partir de 10° du pentaacétylsorbose, mais le rendement ne dépasse pas

(¹) M. Vallet a effectué ces mesures.

(²) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1733.

25 pour 100 du rendement théorique. Nous avons cherché à améliorer cette préparation et ceci nous a conduit à élaborer une méthode qui a l'avantage, grâce à la pyridine, de rendre le sucre soluble dans l'anhydride acétique.

Nous avons opéré de la manière suivante :

On dissout une partie de sorbose pulvérisé dans dix parties de pyridine, puis on ajoute peu à peu un volume égal d'anhydride acétique; la solution est ensuite agitée mécaniquement pendant 4 heures en maintenant la température constante. On hydrolyse l'anhydride acétique par son volume d'eau et l'on neutralise l'acide acétique formé par un excès de bicarbonate de sodium; on essore. La solution obtenue se sépare en deux couches : une couche pyridinique qui renferme 85 pour 100 du sucre mis en réaction et une couche aqueuse saturée d'acétate de sodium qui renferme le reste du sucre primitif.

On traite la solution pyridinique par une grande quantité de benzène; on obtient une émulsion qui ne se sépare en deux couches qu'après l'addition de 100^{cm^3} d'eau. On décante la couche aqueuse qui renferme une partie de la pyridine et l'on épuise ainsi plusieurs fois la solution benzénique par l'eau. On arrête l'extraction de la pyridine lorsque la couche aqueuse devient incolore. La pyridine est alors presque éliminée et la solution benzénique renferme après ce traitement 95 pour 100 du sucre qui s'y trouvait auparavant.

D'autre part, on épuise la solution aqueuse saturée d'acétate de sodium par le benzène et on lave aussi par le benzène le bicarbonate de sodium essoré.

Toutes ces solutions benzéniques sont réunies, séchées sur du chlorure de calcium et distillées à sirop. On épuise ce sirop à l'éther chaud pour dissoudre les dérivés acétylés et séparer un résidu sirupeux qui gênerait la cristallisation. On distille la solution éthérée après l'avoir clarifiée par le noir animal et l'on obtient enfin un sirop brun clair que l'on concentre dans le vide et qui cristallise au bout de quelques jours.

Si l'on fait l'acétylation en maintenant la température à 0° on obtient à partir de 20^g de sorbose 20^g de tétraacétylsorbose, ce qui fait un rendement voisin de 50 pour 100 du rendement théorique.

Les constantes physiques du produit obtenu en présence de pyridine sont légèrement différentes de celles du tétraacétylsorbose obtenu en présence de chlorure de zinc. Dans chacun des cas, nous avons fait recristalliser le produit jusqu'à ce que les diverses fractions de deux cristallisations

successives, puis leur mélange, nous donnent des constantes identiques, ce qui a lieu dès la troisième cristallisation. Nous avons donc fait cinq recristallisations.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	En présence de chlorure de zinc.	En présence de pyridine.
Point de fusion (en bloc)	96°,5	101°,5
Pouvoir rotatoire dans le chloroforme	$\alpha\, lu = -1^\circ 45'$	$\alpha\, lu = -1^\circ 47'$

$$[\alpha]_{578}^{20} = \frac{-1^\circ 45' \times 25}{0^g,505 \times 4} = 21^\circ 30' \qquad \frac{-1^\circ 47' \times 25}{0^g,500 \times 4} = 22^\circ 35'.$$

Nous avons pensé que ces différences pouvaient être dues à l'existence de deux isomères du tétraacétylsorbose. Mais seuls les dérivés méthyltétraacétylés que nous nous proposons de faire de ces deux corps nous permettront de résoudre la question.

Si l'on fait l'acétylation à la température ordinaire, on obtient encore le tétraacétylsorbose, mais mélangé d'un peu de pentaacétyl. On les sépare par cristallisation fractionnée dans l'éther, en mettant à profit le fait que le pentaacétyl est peu soluble à froid.

Enfin les acétylations faites à + 50° et à + 80° ne nous ont donné que des sirops, jusqu'ici incristallisables, dans lesquels le rapport acide acétique/sucre réducteur est voisin du rapport théorique du pentaacétylsorbose.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons de l'oxalate d'uranyle avec les oxalates alcalino-terreux*. Note [1] de M. A. COLANI, présentée par M. G. Urbain.

Poursuivant mes recherches sur les sels doubles ou complexes formés par l'oxalate d'uranyle [2], j'ai étudié par la méthode des solubilités l'action de l'oxalate d'uranyle sur les oxalates alcalino-terreux. On ne trouve jusqu'ici cité dans la bibliographie que quelques uranyloxalates de baryum que Lienau [3] a obtenus par action d'une solution chaude de chlorure de baryum sur une solution chaude d'un des uranyloxalates

(1) Séance du 9 avril 1934.

(2) COLANI, *Comptes rendus*, **163**, 1916, p. 123; **165**, 1917, p. 111 et 234.

(3) LIENAU, *Inaug. Diss. Berlin*, 1898, p. 55-59.

alcalins décrits par lui; d'après Lienau ces corps, de formules très incertaines, seraient constitués par le corps $(C^2O^4)^2UO^2Ba, 14H^2O$ plus ou moins impur.

J'ai toujours opéré en mettant en contact à température constante des quantités voulues d'eau, d'oxalate d'uranyle et d'un oxalate alcalino-terreux, et en laissant réagir, en agitant, jusqu'à équilibre, ce qui est fort long. J'analysais ensuite gravimétriquement la liqueur surnageante. Cette méthode n'est correcte que grâce à l'augmentation énorme de solubilité des

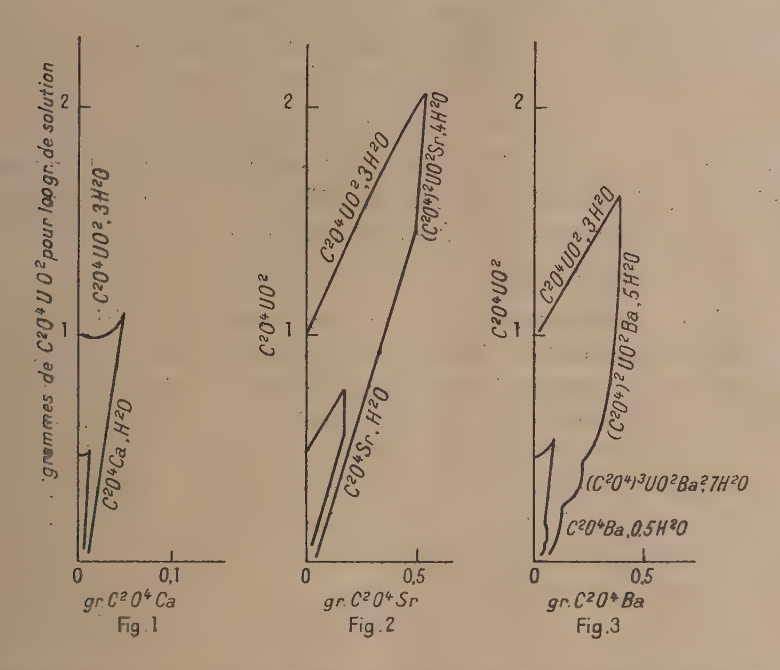


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

oxalates alcalino-terreux sous l'influence de l'oxalate d'uranyle; les résultats obtenus sont très concordants. J'ai effectué mes déterminations à 15 et à 50°.

Système eau, oxalate d'uranyle, oxalate de calcium. — On n'observe pas de combinaison entre les deux corps, ni à 15, ni à 50°. Le diagramme de solubilité est donc formé de deux branches de courbe correspondant aux phases solides $C^2O^4UO^2, 3H^2O$ et C^2O^4Ca, H^2O. Les deux branches de courbes se coupant à 15° au point de transformation $C^2O^4UO^2 = 0,469$ et $C^2O^4Ca = 0,012$ pour 100^g de solution et à 50° au point $C^2O^4UO^2 = 1,07$ et $C^2O^4Ca = 0,044$ (*fig.* 1).

Système eau, oxalate d'uranyle, oxalate de strontium. — On observe ici la formation, à 15 et à 50° de l'uranyloxalate de strontium $(C^2O^4)^2UO^2Sr$, $4H^2O$. Le diagramme est alors formé de trois branches, sensiblement rectilignes, celle correspondant à l'uranyloxalate de strontium étant presque verticale. Les coordonnées des points de transformation sont à 15° pour le passage de $C^2O^4UO^2, 3H^2O$ à $(C^2O^4)^2UO^2Sr, 4H^2O$: $C^2O^4UO^2 = 0,771$, $C^2O^4Sr = 0,164$, pour celui de $(C^2O^4)^2UO^2Sr, 4H^2O$ à $C^2O^4Sr2, 5H^2O$: $C^2O^4UO^2 = 0,549$ $C^2O^4Sr = 0,163$. A 50° on a les points $C^2O^4UO^2 = 2,10$, $C^2O^4Sr = 0,521$ et $C^2O^4UO^2 = 1;45$, $C^2O^4Sr = 0,477$ (*fig.* 2).

Système eau, oxalate d'uranyle, oxalate de baryum. — L'étude de ce système à 15 et à 50° montre l'existence certaine des composés

$$(C^2O^4)^2UO^2Ba, 5H^2O \quad \text{et} \quad (C^2O^4)^3UO^2Ba^2, 7H^2O;$$

mais il ne serait pas impossible que de part et d'autre du point de passage de $C^2O^4UO^2, 3H^2O$ à $(C^2O^4)^2UO^2Ba, 5H^2O$ il se trouve deux petites branches de courbe correspondant aux phases solides

$$(C^2O^4)^7(UO^2)^6Ba, 21H^2O \quad \text{et} \quad (C^2O^4)^{11}(UO^2)^7Ba^4, 33H^2O.$$

J'ai en effet constamment trouvé autour de ce point de transition quelques points très rapprochés de ce dernier et correspondant à ces phases solides. Malheureusement la détermination exacte de leur position était de l'ordre des erreurs d'expérience. En outre le point de transition des phases $(C^2O^4)^3UO^2Ba^2, 7H^2O$ et $C^2O^4Ba, 2H^2O$ est peu net, les deux phases solides pouvant coexister dans un certain intervalle dans un état très voisin de l'équilibre (*fig.* 3). Le tableau suivant donne les coordonnées des points de transition rapportées à 100g de solution.

Phases solides	15°.		50°.	
	$C^2O^4UO^2$.	C^2O^4Ba.	$C^2O^4UO^2$.	C^2O^4Ba.
$C^2O^4UO^2, 3H^2O$ .... / $(C^2O^4)^2UO^2Ba, 5H^2O$	0,563	0,0772	1,622	0,370
$(C^2O^4)^2UO^2Ba, 5H^2O$ .... / $(C^2O^4)^3UO^2Ba^2, 7H^2O$....	0,140	0,0592	0,443	0,211
$(C^2O^4)^3UO^2Ba^2, 7H^2O$.... / $C^2O^4Ba, 2H^2O$........... (0,5 H^2O à 50°).	0,0449	0,0306	0,239	0,130

L'examen des courbes de solubilité de ces trois systèmes montre une augmentation, qui peut être très considérable, de la solubilité de l'oxalate alcalino-terreux et une augmentation beaucoup moins forte de celle de l'oxalate d'uranyle. On a donc certainement affaire ici à des corps complexes, à peu près totalement dissociés, comme c'est généralement le cas avec les sels d'uranyle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension de la réaction de Cannizzaro aux aldéhydes aliphatiques et arylaliphatiques.* Note [1] de MM. **Sébastien Sabetay** et **Léon Palfray**, présentée par M. M. Delépine.

Nous avons montré [2] que les *aldéhydes du type benzoïque*, chauffés en présence de potasse benzylique N/2, se transforment quantitativement en acide et alcool correspondants. De cette transformation, qui participe à la fois des réactions de Cannizzaro et de Claisen-Titschenko, nous avons déduit une méthode de dosage des aldéhydes, à l'état pur ou en mélange avec d'autres constituants, tels qu'ils se trouvent dans certaines huiles essentielles (cumin, amandes amères, etc.). A notre connaissance, la réaction de Cannizzaro n'a encore été appliquée qu'à un petit nombre d'aldéhydes particuliers, sans qu'on sache au juste quelles sont les conditions spéciales de structure qui permettent ou empêchent la réaction. Nos essais montrent que cette réaction est bien plus générale qu'on ne l'admettait jusqu'alors, car nous l'avons réalisée avec des aldéhydes mono, di ou trisubstitués en α (improprement appelés primaires, secondaires ou tertiaires), aliphatiques ou arylaliphatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou non. Bien que dans certains cas elle ne soit pas rigoureusement quantitative, nous ne doutons pas que, par des modifications appropriées, elle ne puisse être utilisée dans un but analytique.

Nous opérons en chauffant, pendant deux heures et demie à l'ébullition sur bain de sable, $0^g,5$ à $1^g,5$ d'aldéhyde avec 25^{cm^3} de potasse benzylique N/2. Après refroidissement, nous reprenons la bouillie cristalline de sels de potassium par 50^{cm^3} d'alcool, et nous titrons en retour par SO^4H^2 N/2 en présence de phénolphtaléine. Pour éviter les erreurs possibles, imputables à la seule action de la chaleur sur l'alcool benzylique, nous faisons un essai témoin avec 25^{cm^3} de KOH benzylique N/2. Dans le calcul final, on tient compte du témoin, de même que de l'acidité initiale de l'aldéhyde. Nous avons contrôlé nos résultats par dosage des aldéhydes au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol. Toutes choses égales d'ailleurs, mais en l'absence de KOH, la réaction est nulle; en présence de KOH *éthylique*, elle est, sinon nulle, au moins très

(1) Séance du 16 avril 1934.

(2) Palfray, Sabetay et Sontag, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1502.

incomplète. Nous n'avons constaté de résinification pour aucun aldéhyde, tout au plus des colorations noirâtres pour les aldéhydes phénoliques (salicylique, vanilline) ou pour le furfurol, pour lesquels on n'a pu saisir le virage même à la lumière de Wood, en présence de méthylombelliférone, probablement à cause d'un phénomène d'extinction de la fluorescence.

On peut étudier la cinétique de la réaction en réglant la durée de chauffage. Ainsi, pour le citronnellal, au bout de 5 minutes le taux de la transformation était de 45,6 pour 100, au bout de 15 minutes de 73,7, au bout d'une heure de 82,4, et au bout de 2 heures et demie de 90,8 pour 100. Pour les aldéhydes aliphatiques nous n'avons constaté rien d'anormal, sauf pour les aldéhydes dits secondaires (méthylnonylacétaldéhyde et citral) qui nous ont donné des taux ne dépassant pas 60. En revanche, les aldéhydes cinnamique et α-alcoylcinnamique présentent un phénomène de rétrogradation analogue à celui qui a déjà été décrit par Viard [1] pour l'aldéhyde cinnamique, d'où résulte un taux de transformation supérieur à 100. Les deux tronçons aldéhydiques résultants donnent chacun pour son compte la réaction de Cannizzaro, toutefois pour le tronçon aldéhyde acétique, à cause de la volatilité excessive de ce corps, l'action est incomplète.

Dans les conditions où nous l'effectuons, la réaction de Cannizzaro peut rendre des services pour la préparation d'alcools difficilement accessibles par d'autres voies. Nous l'avons ainsi appliquée à la préparation de l'hydroxycitronnellol à partir de l'hydroxycitronnellal. En chauffant à l'ébullition pendant 2 heures et demie 34^g d'hydroxycitronnellal avec 400^{cm^3} KOH benzylique N/2 nous avons pu obtenir, à côté de corps extrêmement visqueux bouillant très haut (alcools du type Guerbet) (?), 7^g d'hydroxycitronnellol pur, liquide saturé très visqueux, inodore, de saveur amère brûlante, possédant les constantes suivantes :

Eb_{15} 156°; $d_{20}^{20} = 0,935$; $n_D^{20} = 1,4610$; R_D trouvé, 51,1, calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$, 51,43; Combustion : subst. $0^g,1705$; CO^2, $0^g,4322$; H^2O, $0^g,1969$. Trouvé : C, 69,15. H, 12, 8; calculé : C, 68,96 %; H, 12,69 %.

L'hydroxycitronnellol a déjà été préparé par Tiemann et Schmidt, Barbier et Locquin, R. Sornet, mais par d'autres voies.

Dans le tableau suivant, nous résumons les dosages que nous avons effectués avec divers aldéhydes, comparativement aux dosages par l'hydroxylamine.

---

(1) Viard, *Parfums de France*, 2, 1924, p. 103.

	Cannizzaro.	NH^2OH.
Aldéhydes aliphatiques.		
Saturés linéaires : heptylique	88,2	93,2
» octylique	76	94,4
» nonylique	96,9	95,4
» décylique	87,1	86,5
» undécylique	94,8	92,4
» dodécylique	79,1	81,6
Saturés ramifiés : dihydrocitronnellal	92,6	91,9
» hydroxylés : hydroxycitronnellal	85,8	92,8
Non saturés linéaires : undécylénique	86	96,3
» ramifiés : citronnellal	90,8	89
α-disubstitués, saturés, ramifiés : méthylnonylacétaldéhyde	57,2	87,7
» non saturés, ramifiés : citral (¹)	50,9	91
Aldéhydes arylaliphatiques.		
Saturés, linéaires : phénylacétique	81,7	92,4
» » phénylpropionique	90,2	81,2
α-disubstitués, saturés : hydratropique	98	95,8
» (non saturés) : cinnamique	123	92
α-trisubstitués (non saturés) : α-amylcinnamique	191	95,9
» » α-*n*-hexylcinnamique	179,8	98,2
Constitution incertaine : cyclamen $C^{13}H^{18}O$ (?) (²)	44,4	39,9

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les oxydes organiques dissociables. Le triphényl-1.1'.3'-rubène carboxylate d'éthyle-3*, $C^{36}H^{23}.CO^2C^2H^5$; *son oxyde dissociable*. Note de M. **Marius Badoche**, présentée par M. Delépine.

Le caractère acide du triphényl-1.1'.3'-carboxy-3 rubène, $C^{36}H^{23}.CO^2H$, a déjà été mis en évidence ([3]) par salification à l'aide de bases minérales. Une nouvelle preuve de l'existence de la fonction acide est apportée au cours du présent travail par l'estérification de la substance.

(¹) Coupure probable en méthylheptanone et acétaldéhyde.

(²) On voit, par cet exemple, que, dans le cas d'aldéhydes de constitution inconnue, on peut se servir avec profit de notre réaction et déterminer la teneur en aldéhyde par la quantité de KOH fixée.

(³) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 662.

Cette opération a été réalisée avantageusement en traitant son sel d'argent par l'iodure d'éthyle.

Tout d'abord le sel d'argent a été préparé par double décomposition entre le sel de sodium, $C^{36}H^{23}.CO^2Na$, et le nitrate d'argent; il suffit de mélanger à froid des solutions alcooliques équimoléculaires de l'un et de l'autre pour obtenir immédiatement un précipité cristallin de couleur orangé rouge, si l'on opère à l'abri de la lumière; ce précipité, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, noircit rapidement par exposition à la lumière solaire.

Le dérivé argentique ainsi formé est ensuite mis en suspension dans l'éther, à la température ordinaire, en présence d'un excès d'iodure d'éthyle. Au bout de 48 heures, on retire de la solution, colorée en rouge, l'éther-sel cherché, avec un rendement de 80 pour 100; tandis que dans la partie insoluble il reste, d'une part, de l'iodure d'argent, 96 pour 100 et, d'autre part, de l'acide initial, $C^{36}H^{23}.CO^2H$, près de 8 pour 100. La régénération de ce dernier paraît être due à la décomposition partielle soit du sel de sodium, soit du sel argentique par suite d'une légère humidité des solvants employés, bien que redistillés extemporanément.

L'ester se présente en cristaux rouges qui fondent à 237°-238° (fusion instantanée) après élimination, vers 195°, d'une demi-molécule de solvant de cristallisation (benzène ou éther). L'analyse élémentaire, ainsi que les déterminations cryoscopiques (benzène), permettent de lui assigner la formule $C^{39}H^{28}O^2$. Le triphényl-1.1'.3', rubène carboxylate d'éthyle-3 [formule (I)]

C^2H^5O O
C C^6H^5
C^6H^5 C^6H^5

(I).

est soluble dans le sulfure de carbone, l'éther, le benzène, il l'est beaucoup moins dans l'alcool et l'acétone.

Les solutions sont rouges, mais non fluorescentes à la lumière solaire. En lumière visible, le spectre d'absorption des solutions benzéniques se compose de trois bandes dont les maxima sont à 5200 Å, 4850 Å et 4650 Å.

La position de ces bandes est sensiblement la même, tout au moins pour les deux plus intenses, que celle du sel de sodium, $C^{36}H^{23}.CO^2Na$, et que celle de l'acide lui-même; l'écart ne dépasse pas 50 Å.

La saponification de l'ester éthylique se produit par chauffage de la substance à 140°-145°, en tube scellé en présence de potasse alcoolique; l'acide régénéré a toutes les propriétés de l'acide initial, $C^{36}H^{23}.CO^2H$.

Oxyde dissociable. — Le triphénylrubène-carboxylate d'éthyle possède la propriété caractéristique des dérivés rubéniques, celle de fixer par addition l'oxygène atmosphérique par irradiation solaire, en donnant un peroxyde dissociable à la chaleur. La vitesse de photo-oxydation de l'éther-sel, qui est de l'ordre de grandeur de celle de l'acide, est environ 20 fois plus petite que celle du sel de sodium.

Le produit d'oxydation, formé au sein du benzène, est obtenu avec un rendement voisin de 70 pour 100; après recristallisation, il fond à 239°-240° (fusion instantanée) en se décomposant en une substance rouge. L'analyse et la cryoscopie (benzène) sont en accord avec la formule

$$C^{36}H^{23}.CO^2C^2H^5[O^2].$$

Par chauffage dans le vide, à la température de 180°-190°, cet oxyde libère un gaz constitué par de l'oxygène presque pur.

Voici les résultats d'une dissociation ayant porté sur $0^g,1728$ d'oxyde. Volume du gaz dégagé, ramené par le calcul à 0° et à 760^{mm}, $3^{cm^3},35$, solvant recueilli $0^g,0028$, résidu $0^g,1650$.

Analyse du gaz.

	cm³	
Gaz absorbé par KOH	0,23	6,86 pour 100
Gaz absorbé par $S^2O^4Na^2$	3,075	91,79 »
Gaz résiduel	0,045	1,34 »

Le gaz recueilli est donc constitué par de l'oxygène dans la proportion voisine de 92 pour 100. Cet oxygène, $3^{cm^3},075$, représente ainsi 43,9 pour 100 de la quantité théorique.

D'autre part, on s'est assuré qu'en même temps qu'il y avait libération d'oxygène, il y avait aussi régénération de l'ester. Celui-ci a été récupéré dans la proportion de 40 pour 100, le reste étant constitué par une résine rouge.

Ainsi le remplacement, dans le noyau rubénique, d'un radical phényle

par une fonction éther-sel, ne paraît pas apporter de perturbation essentielle dans le mode de liaison de la molécule d'oxygène au squelette rubénique; mais provoque toutefois une diminution du rendement en oxygène dégagé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques produits de réduction de l'aldéhyde cyclopenténylformique* Note de M. **Edmond Urion**, présentée par M. Delépine.

J'ai publié récemment, pour l'aldéhyde cyclopenténylformique,

$$\begin{matrix} CH^2 - CH \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \!\!\!\gt C - CHO,$$

une synthèse qui la rend facilement accessible (¹). Ce composé comportant deux doubles liaisons, l'une carbone-carbone, l'autre carbone-oxygène, il y a possibilité, en saturant l'une ou l'autre, d'obtenir plusieurs produits de semi-réduction.

La réduction par l'hydrogène gazeux, catalysée par le noir de palladium déposé sur charbon, m'a permis de passer à un corps déjà connu, l'aldéhyde cyclopentylformique (²) :

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \!\!\!\gt CH - CHO.$$

Il paraissait d'autre part intéressant de soumettre cette aldéhyde α-éthylénique à la réduction par le couple zinc-cuivre en milieu acétique, suivant la technique que Griner avait appliquée à l'acroléine. J'ai obtenu des résultats parallèles aux siens et réussi à isoler deux nouveaux composés : l'α-cyclopenténylcarbinol et le dicyclopenténylglycol.

En traitant 50^g d'aldéhyde, on peut séparer une première fraction, environ 20^g, distillant à 65°-68° sous 10^{mm} et représentant l'alcool à peu près pur (rendement 40 pour 100), puis une seconde fraction passant à 170°-175° sous 10^{mm}. Celle-ci cristallise partiellement, ce qui permet d'extraire par essorage 8^g d'un solide blanc : c'est un dicyclopenténylglycol, qui, après purification, fond à 123° (rendement 16 pour 100). La partie liquide bout d'ail-

(¹) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1512.

(²) *Ann. Chim.*, 11ᵉ série, **1**, 1934, p. 43.

leurs au même point que le solide et semble bien être un isomère de celui-ci : la formule du dicyclopenténylglycol laisse en effet prévoir l'existence de deux isomères, l'un inactif et l'autre racémique, correspondant aux deux positions possibles des groupements oxhydryles sur les atomes de carbone centraux. Le solide F = 123° représente, à l'état de pureté, un de ces isomères, l'*α-cyclopenténylcarbinol :* $C^6H^{10}O$, ou

$$\begin{matrix} CH^2 - CH \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \!\!\!\!\! > C - CH^2OH,$$

liquide assez visqueux, dont voici les constantes :

$$E_{11} = 66°, \quad d_4^{21} = 0,963, \quad n_D^{21} = 1,4770.$$

R. M. calculée : 28,754, R. M. théorique : 28,766.

L'isocyanate de phényle s'y additionne avec formation d'une uréthane cristallisée en aiguilles et fondant à 64°-65°. Le phtalate acide correspondant fond à 234° au bloc Maquenne et subit en même temps une légère décomposition.

Cet alcool constitue la tête d'une série dont j'ai déjà préparé trois termes, les dérivés méthylé, éthylé et *n*-propylé, par condensation de l'aldéhyde initiale avec les bromures de méthyl-, éthyl-, et *n*-propylmagnésium [1].

Les spectres Raman de ces alcools ont été déterminés par M. Piaux et sont publiés ci-dessus (p. 1496) de façon complète : ils présentent tous une raie éthylénique forte dans la région 1650 cm⁻¹, 1655 cm⁻¹, caractéristique de la double liaison du noyau cyclopenténique α-substitué. L'α-cyclopenténylcarbinol lui-même possède un spectre rigoureusement exempt de raies d'impureté : en particulier, il ne contient pas trace de l'aldéhyde de départ dont l'effet Raman, très intense à cause des liaisons conjuguées, ne manquerait pas d'apparaitre sur les clichés.

Dicyclopenténylglycol : $C^{12}H^{18}O^2$, ou

$$\begin{matrix} CH^2 - CH \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \!\!\!\!\! > C - CHOH - CHOH - C < \!\!\!\!\! \begin{matrix} CH - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}.$$

Après recristallisation dans l'alcool aqueux, il se présente sous forme de paillettes blanches fondant à 123°. Sa solution chloroformique décolore le

---

[1] *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 2311.

brome, mais sans conduire à un bromure cristallisé. L'attaque par le chlorure de benzoyle et la pyridine en milieu éthéré permet de le transformer en dibenzoate, qui, recristallisé dans l'alcool absolu, fond à 127°.

Dicyclopentylglycol : $C^{12}H^{22}O^{2}$, ou

$$\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>CH-CHOH-CHOH-CH\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}$$

Le glycol précédent, agité en atmosphère d'hydrogène en présence de noir de palladium déposé sur charbon, absorbe sensiblement 4^{at} d'hydrogène par molécule et se transforme en un dicyclopentylglycol. Recristallisé de sa solution alcoolique, c'est un solide blanc fondant à 133° et dont la solution chloroformique ne décolore plus le brome. Le point de fusion du mélange des deux glycols est d'ailleurs abaissé et s'étale de 109° à 120°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un troisième hydrate de phénylméthyléthylbétaïne et sur les conditions de sa formation.* Note de Mme **Guaisnet-Pilaud**, présentée par M. Delépine.

J'ai montré [1] qu'en traitant par l'oxyde d'argent le produit d'addition global de l'éther iodacétique avec le méthyléthylaniline, on obtient deux *hydrates bétaïniques*, l'un métastable, à $1H^2O$, l'autre stable, à $2H^2O$; ces hydrates correspondent respectivement à deux phénylméthyléthylbétaïnes stéréo-isomères.

Le *monohydrate* fusible à 175° se transforme spontanément, dans certaines conditions, dans le *dihydrate* fusible à 79°,5; il fournit le même *picrate* (F. 158°,5) et le même *chloroplatinate* (F. 134°) que le dihydrate; mais il en diffère par sa combinaison avec l'acide oxalique et par son produit d'isomérisation par la chaleur (phénylméthylamino-acétate d'éthyle pour le premier, phényléthylamino-acétate de méthyle pour le deuxième. Deux hydrates correspondant aux phénylméthylpropylbétaïnes ont été préparés dans des conditions analogues.

J'ai obtenu depuis lors un troisième *hydrate de phénylméthyléthylbétaïne* en traitant par l'oxyde d'argent le produit de la combinaison de l'iodure de méthyle avec l'éther phényléthylamino-acétique. La réaction lente et assez complexe (production accessoire d'éther iodacétique et d'iodure de dimé-

---

[1] *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1286; **197**, 1933, p. 156.

thyléthylphénylammonium), conduit en fin de compte encore à un mélange de deux hydrates bétaïniques : le *dihydrate* stable (F. 79°,5) et un *monohydrate* fusible à 103°, isomère du monohydrate (F. 175°) obtenu dans la réaction précédente, mais plus stable que lui; il donne en effet un *picrate* (F. 186°) et un *chloroplatinate* (F. 168°) différents des premiers.

L'obtention de deux monohydrates dans des réactions qui diffèrent par l'ordre de fixation des radicaux hydrocarbonés sur l'atome d'azote, confirme définitivement l'existence signalée par Le Bel [1] d'isomères géométriques inactifs chez les composés de l'azote pentavalent asymétrique. Les schémas proposés par Jones [2] représentent au mieux la formation et les propriétés de ces isomères et celles du dihydrate stable.

L'*éther phényléthylamino-acétique* utilisé pour ces recherches a été préparé d'abord en chauffant le monochloracétate d'éthyle (1^{mol}) avec l'éthylaniline (2^{mol}) à 150° ou avec la diéthylaniline (2^{mol}) à 190-220°. Il bout à 149-150° sous 13^{mm} (T. du bain, 200°). Cet éther se forme aussi en quantité notable par dissociation spontanée de l'iodure quaternaire résultant de la combinaison de l'éther iodacétique avec la méthyléthylaniline; mais le produit obtenu dans ces conditions diffère du précédent en ce qu'il se combine rapidement et intégralement à l'iodure de méthyle, et que l'hydrate bétaïnique résultant du traitement ultérieur par l'oxyde d'argent est constitué uniquement par l'isomère fusible à 103°.

Cette différence d'activité réactionnelle de deux dérivés aminés tertiaires, de même constitution chimique mais d'origine différente, se manifeste dans un autre cas :

En effet, la combinaison de l'éther iodacétique avec la méthyléthylaniline [3] n'a pas lieu de la même façon suivant que cette dernière base a été obtenue avec l'iodure d'éthyle ou avec le bromure d'éthyle et la même méthylaniline. La séparation du gel (iodure quaternaire + iodacétate d'éthyle) a lieu tout autrement, et la quantité d'éther iodacétique associé à l'iodure quaternaire est plus que double dans le premier cas que dans le second; les quantités d'amine surnageante non combinée diffèrent bien entendu dans le même rapport. Cette différence de réactivité des méthyléthylanilines a été observée constamment, dans des conditions variées; elle ne semble pas devoir être imputée à la présence d'une impu-

---

(1) *Comptes rendus*, **129**, 1899, p. 548; *D. ch. Ges.* **33**, 1900, p. 1003.

(2) *Chem. Soc.*, **85**, 1904, p. 223; **87**, 1905, p. 1721.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **47**, 1930, p. 1151.

reté halogénée, iodée ou bromée, résultant de leur mode de préparation. Toujours est-il que la base d'origine iodée ne contient pas de trace d'iode. Ce point a été vérifié en brûlant la base dans un tube muni de quartz platiné et d'une toile d'argent ([1]), et en appliquant à cette dernière la méthode de Denigès (dissolution dans le cyanure de potassium et addition d'ammoniaque, puis de nitrate d'argent).

PÉDOLOGIE. — *Les terres blanches de Lorraine, leur origine, nature et vocation naturelle.* Note de M. **Henri Erhart**, présentée par M. L. Cayeux.

Dans certaines parties de la Lorraine on voit souvent apparaître, par-ci par-là, dans le paysage, des terres d'une couleur grise claire qui contrastent fortement avec les sols environnants de teintes plus foncées. Le cultivateur distingue bien ces terres de toutes les autres, par un ensemble de caractères particuliers qu'elles présentent : couleur, structure physique, aptitudes culturales, etc. Il les appelle *terres blanches* ou, en Lorraine de langue allemande, *Weissboden*. On les voit particulièrement bien développées sur la rive gauche de la Sarre, à la hauteur de Sarre-Union, ou en suivant la route qui va de Sarre-Union à Dieuze et, en général, dans des régions où la Lettenkohle ou le Keuper affleurent uniquement.

Ces terres blanches ont apparemment toutes une même origine. Elles proviennent de dépôts éoliens quaternaires, identiques à ceux que nous avons trouvés sur la haute terrasse de la Sarre et qui contiennent des paléo-sols que nous avons décrits antérieurement ([2]).

Suivant leur histoire et leur âge, les terres blanches présentent des aspects variés facilement explicables. L'aspect le plus typique est réalisé quand la terre arable est constituée par l'affleurement de l'horizon podzolique B d'un paléo-sol forestier. Alors la terre est d'un blanc éclatant et l'on voit le plus souvent dans ce cas le sol parsemé d'innombrables petits pisolithes ferrugineux qui ne sont autre chose que l'Ortstein (horizon B_1) qui a été attaqué et ramené en surface par les travaux aratoires.

Lorsque la terre arable est constituée par l'affleurement de l'horizon A du paléo-sol, la terre possède naturellement une couleur plus ou moins foncée due à la présence d'humus forestier ancien.

([1]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 37, 1925, p. 1466.

([2]) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 959.

Les sols jeunes, constitués aux dépens de lœss typique venu postérieurement à la formation des paléo-sols ou compris entre deux paléo-sols, ont une couleur grise qui se rapproche sensiblement de l'aspect du dépôt primitif.

La composition chimique des lœss dont nous parlons est remarquablement homogène, au moins pour certains constituants. Ils sont toujours dépourvus de calcaire et toujours extrêmement pauvres en acide phosphorique. Même dans des extraits à l'acide sulfurique bouillant, l'acide phosphorique n'existe qu'à l'état de traces indosables par les méthodes de dosages ordinaires. On trouve des quantités dosables, mais toujours très faibles, de P^2O^5, seulement dans l'Ortstein des anciens sols forestiers, l'Ortstein étant comme on sait un horizon d'accumulation pour tous les éléments émigrés des horizons supérieurs dans le processus de la dégradation forestière. La potasse existe dans la roche mère en quantités toujours appréciables. Dans les vieux sols forestiers elle est également accumulée dans l'Ortstein.

Connaissant les caractéristiques chimiques de la roche mère des terres blanches ainsi que l'histoire de leur formation, il est facile de déduire les grandes lignes des amendements culturaux que réclament ces terres. Ceux-ci consistent avant tout dans l'apport de chaux et d'acide phosphorique, ainsi que dans la destruction de l'Ortstein, là où celui-ci existe dans le sous-sol. L'Ortstein isole complètement le sol de son substratum, et interdit ainsi l'ascension de l'eau et des solutions nutritives circulant dans le sous-sol. Sa destruction porte remède au danger de sécheresse du sol, mobilise les éléments fertilisants accumulés dans l'Ortstein, et ouvre une voie à des apports naturels nouveaux d'éléments fertilisants venant par en bas.

Les terres blanches réalisent un très bel exemple d'aptitude sylvicole particulière. Dans des semis artificiels, ou après des coupes rases d'un peuplement mixte de chênes et de hêtres, les jeunes hêtres étouffent absolument tous les concurrents chênes. Même en décapitant plusieurs années de suite les jeunes hêtres, on n'arrive pas à imposer le chêne au sol. Toujours le hêtre triomphe. Les terres blanches de Lorraine sont donc essentiellement des sols à hêtres.

GÉOLOGIE. — *Étude tectonique de la région Nord de Medjana* (*Algérie*). Note de M. G. **Lucas**, présentée par M. L. Cayeux.

La région située au Nord de Medjana (commune mixte des Biban, département de Constantine) est constituée par un massif important d'argiles et grès medjaniens, dont les faciès et la faune font l'objet d'une Note rédigée en collaboration avec J. Flandrin. La présente étude a pour objet la structure tectonique de cette zone, le long d'une ligne Nord-Sud suivant à peu près la route de Bordj-bou-Arréridj à Akbou.

L'observation attentive des plis du Medjanien permet d'y reconnaître une structure en éventail caractéristique. Dans la région centrale, les plis sont généralement peu profonds, mais à flancs verticaux; ils se couchent de plus en plus vers le Sud, en s'avançant dans cette direction. Le Djebel Tafertast (Dj. Metmen de la carte au 1/200000e), à la bordure Sud du massif, est formé par l'empilement d'un synclinal et d'un anticlinal, tous deux couchés jusqu'à l'horizontale sur 2^{km} de profondeur.

Vers le Nord, la tectonique est moins évidente, les plis sont soit verticaux, soit déversés au Nord. Au front septentrional du Medjanien, particulièrement autour des villages de Feidh-ben-Habès, près du Teniet el Khemis, à 18^{km} de Medjana, s'observe un curieux phénomène de recouvrement. Le Trias du substratum, sous l'effet de la poussée violente qui a plissé le Medjanien, s'est écoulé vers le Nord, accompagné par des blocs d'ophite, de schistes satinés verts et de calcaires. Ceux-ci forment, dans la masse gypseuse, des barres résistantes de 20^m de puissance environ, peu continues, atteignant au maximum 1^{km} de longueur. Ils contiennent quelques rares Echinodermes, des Polypiers simples, des Lamellibranches : *Cypricardia*, *Avicula*, et surtout *Dimyopsis intustriata* Emm., caractéristique de l'Hettangien dans cette région. Cet ensemble s'est avancé d'au moins 1200^m sur divers niveaux du Crétacé, le long d'un contact anormal à peine incliné dans l'ensemble, mais assez accidenté dans le détail. Le Crétacé, visible dans de nombreuses fenêtres creusées par des ravins, comporte des marno-calcaires du Sénonien supérieur et des marnes noires du Sénonien moyen. Ces couches, assez redressées, reposent sur des marno-calcaires de la base du Cénomanien, peu inclinés, formant le flanc sud d'un anticlinal de schistes albiens, au centre duquel des couches à Orbitolines, Huîtres et débris de Rudistes, paraissent représenter l'Aptien.

Au-dessus de cette lame de Trias, on retrouve les couches de base du Medjanien, et parfois, au-dessous de lui, des lambeaux de Sénonien. Enfin, une grande masse de calcaire à silex de l'Éocène inférieur, emballée dans le Trias, paraît avoir été entraînée par lui lors de sa mise en place.

La structure en éventail signalée ici est sans doute le résultat du resserrement, lors de la phase alpine, d'une zone où s'était déposé le Medjanien; cette fosse, bordée au Nord par les monts déjà émergés (1) des Biban, et au Sud par le Sénonien plissé de la Medjana, correspondrait à une partie de la « dépression subbibanique » où M. J. Savornin (*loc. cit.*, p. 393) signale de « curieuses complications », sous la forme de « véritables écailles » (*loc. cit.*, p. 394-395) de Crétacé inférieur.

Il est probable, vu la distribution actuelle du Trias, que sa masse principale devait se trouver dans la partie Nord-Ouest de cette dépression; la région Sud n'en comporte que des gisements très restreints. Cette disposition expliquerait peut-être la différence des réactions du Medjanien aux efforts tectoniques, sur ses bords Nord et Sud.

SÉISMOLOGIE THÉORIQUE. — *Le début des ondes de Love.*

Note de M. **J. Coulomb**, présentée par M. M. Brillouin.

J'ai présenté (2) un argument en faveur de l'existence, dans les ondes de Love, de trains discontinus révélés sur les séismographes par leurs pseudo-périodes stationnaires. Ces trains n'apparaissent pas dès le début. Au contraire, les premières ondes montrent une pseudo-période continûment décroissante (3) avec une amplitude apparente continûment croissante. L'amplitude vraie doit croître aussi, mais moins rapidement (4).

Jeffreys a trouvé (5) un tel début par le calcul en étudiant l'effet d'une rotation brusque sur un milieu homogène surmonté d'une couche plane. Dans cette rotation, les particules atteintes par l'onde directe sont brus-

---

(1) J. Savornin, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, no 7, 1920, p. 108.

(2) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 525-528.

(3) Dans la décomposition harmonique de Mme Y. Labrouste (*Comptes rendus*, 197, 1933, p. 344-346), la première composante n'est pas, comme les suivantes (en A, B, C) perceptible sur l'enregistrement. Sa période représenterait seulement une valeur moyenne des pseudo-périodes initiales.

(4) Compte tenu des incertitudes dans le passage aux amplitudes vraies.

(5) *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, 30, 1931, p. 336-350.

quement écartées de la position d'équilibre, puis *restent écartées*. C'est là une circonstance vraisemblable au voisinage immédiat du foyer, mais regrettable à admettre au cours de la propagation (parce qu'elle correspond à un appel continu d'énergie). D'autre part, la théorie de la dispersion fournirait, en traitant la propagation comme rectiligne, un début oscillatoire à *amplitudes décroissantes* [1]. Pour lever le doute, j'ai repris la question en me plaçant à ce dernier point de vue, plus simple et plus général (quoique plus artificiel), mais en partant d'ondes cylindriques.

Une onde de Love cylindrique sinusoïdale est de la forme

$$V(\varpi, t) = J_1(f\varpi)\cos pt + Y_1(f\varpi)\sin pt,$$

V étant le déplacement (tangentiel), ϖ la distance à l'épicentre, que nous supposerons toujours grande. *Nous traiterons alors les ondes comme si elles étaient émises à l'épicentre*. C'est en ceci que réside le caractère un peu artificiel de notre schéma.

p est une fonction de f qui dépend du mécanisme de production des ondes de Love. Nous supposons seulement qu'il y a une limite à la vitesse des ondes de grande longueur, p étant approximativement, pour f petit, de la forme

$$(1) \qquad p = c_0 f - c_2 f^3 \qquad (c_0 > 0,\ c_2 > 0).$$

Écrivons maintenant l'expression d'une onde cylindrique quelconque

$$(2) \qquad V(\varpi, t) = \int_0^\infty \psi(f)\,[J_1(f\varpi)\cos pt + Y_1(f\varpi)\sin pt]\,df,$$

$\psi(f)$ pouvant être obtenu par l'intégrale de Fourier-Bessel :

$$\psi(f) = f\int_0^\infty V(\varpi, 0)\,J_1(f\varpi)\,\varpi\,d\varpi.$$

Supposons que le déplacement initial soit nul en dehors d'un cercle de rayon a petit. On aura

$$\psi(f) = f\int_0^a V(\varpi, 0)\,J_1(f\varpi)\,\varpi\,d\varpi = a^3 f^2 \int_0^1 V(a\rho, 0)\left[1 - \frac{a^2 f^2}{8}\rho^2 + \ldots\right]\rho^2\,d\rho.$$

Le terme d'ordre le moins élevé en a contiendra en général f^2 en fac-

---

[1] Cf. Jeffreys, *Operational Methods in Mathematical Physics* (Cambridge Tract. n° 23), 2e édition, Cambridge, § 7, 51, 1931, p. 9294.

teur, en particulier si $V(0,0)$ est fini, ou si $V(\varpi, 0)$ est de la forme $\varpi^m(m > -3$ pour la convergence à l'origine). Nous prendrons donc $\psi(f) = f^2$ pour représenter une perturbation initiale d'étendue infiniment petite, et nous remplacerons p, dans (2), par sa valeur approchée (1). L'intégrale ainsi obtenue converge grâce au terme en f^3.

f est petit, ϖ est grand ; supposons $f\varpi$ assez grand pour qu'on puisse remplacer les fonctions de Bessel par leurs expressions asymptotiques. Autrement dit, écartons l'extrême début. Il vient enfin

$$V(\varpi, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\varpi^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty f^{\frac{3}{2}} \cos\left[(\varpi - c_0 t) f + c_2 t f^3 - \frac{3\pi}{4}\right] df$$

ou, en posant

$$\frac{c_0 t - \varpi}{(c_2 t)^{\frac{1}{3}}} = m,$$

$$V(\varpi, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\varpi^{-\frac{1}{2}} (c_2 t)^{-\frac{5}{6}} \int_0^\infty v^{\frac{3}{2}} \cos\left[v^3 - mv - \frac{3\pi}{4}\right] dv.$$

L'intégrale est analogue à celle d'Airy, *mais correspond à des amplitudes croissantes*, comme le montre sa valeur approchée (pour $m > 0$) par la méthode de phase stationnaire :

$$\int_0^\infty v^{\frac{3}{2}} \cos\left[v^3 - mv - \frac{3\pi}{4}\right] dv = -\frac{1}{3}\sqrt{\pi}\, m^{\frac{1}{2}} \sin 2\left(\frac{m}{3}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

En particulier, dans le cas d'une couche de Love d'épaisseur H, on sait que c_0 est la vitesse v' des ondes de distorsion dans le milieu sous-jacent, et l'on trouve pour c_2

$$c_2 = \frac{1}{2} v' \left[\frac{\mu}{\mu'} H \left(\frac{v'^2}{v^2} - 1\right)\right]^2,$$

v étant la vitesse des ondes de distorsion dans la couche, μ et μ' les rigidités. La valeur approchée précédente s'écrit alors, en posant $\tau = t - \varpi/c_0$ et en remplaçant au premier ordre t par ϖ/c_0,

$$V = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\mu'^2}{\mu^2} \frac{1}{H^2} \frac{v'^{\frac{1}{2}} v^4}{(v'^2 - v^2)^2} \frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{\varpi^{\frac{3}{2}}} \sin\left[\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{\mu'}{\mu} \frac{1}{H} \frac{v'^{\frac{3}{2}} v^2}{v'^2 - v^2} \frac{\tau^{\frac{3}{2}}}{\varpi^{\frac{1}{2}}}\right].$$

C'est, à un facteur constant près, le résultat de Jeffreys.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur l'hétérogénéité de quelques caractères physiques des cuvettes littorales.* Note de M. **Robert Lami**, présentée par M. L. Mangin.

A partir du moment où elles sont isolées de la mer par le jusant, les cuvettes littorales constituent un milieu indépendant dont les caractères physiques, salinité, température, teneur en oxygène et en matières organiques, concentration en ions H, varient avec une amplitude et une rapidité souvent remarquables. Ces dernières années, plusieurs auteurs, entre autres E. Fischer (¹), Davy de Virville et Feldmann (²), ont étudié certaines de ces variations en fonction du temps, mais en considérant le milieu comme homogène dans chaque cuvette.

En fait, ces caractères sont susceptibles d'évoluer différemment dans divers points d'une même cuvette. L'hétérogénéité thermique d'une cuvette est un fait d'observation fréquente pour qui y plonge ses membres. Nous avons précédemment étudié une hétérogénéité saline assez durable se produisant pendant les pluies (³). D'autres de ces variations, en particulier la teneur en oxygène et la concentration en ions H, sont sous la dépendance des organismes peuplant les cuvettes.

En ce qui concerne la concentration ionique, il est bien connu que par la photosynthèse, les différentes algues alcalinisent différemment l'eau ambiante, par suite, si cette alcalinité produite demandait un certain temps pour diffuser dans le milieu, il y avait lieu de penser que, au même moment, le pH varierait dans le voisinage de telle ou telle espèce et suivant la distance à ces espèces.

Une première série de mesures, assez grossièrement exécutées, faites en 1933 aux environs de Saint-Malo et de Biarritz, nous avait montré le bien-fondé de cette hypothèse. De nouvelles mesures, faites avec une technique précise, en mars dernier, à Saint-Malo, viennent de la confirmer avec certitude.

Ci-après, nous résumons quelques-unes de ces observations, où, en

---

(¹) *Ann. Inst. Océanographique*, 5, fasc. 3, 1929, p. 201-429.

(²) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 870-871; Ad. Davy de Virville, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1000-1001,

(³) *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1579.

même temps que la mesure du pH, celles de la température et de la teneur en oxygène dissous ont été effectuées.

A. Cuvette de la zone moyenne à fond de gravier. Surface : 3^{m^2}, profondeur : $0^m,35$. Soleil. Flore : *Scytosiphon Lomentaria* CC, *Polysiphonia Brodiaei* en touffes C, *Phyllitis fascia* AR, Mélobesiées communes sur les bords.

Au centre, en surface : Temp. = 10° C., pH = 8,6, oxygène = $17^{mg},5$ par litre.

Dans une touffe de *P. Brodiaei* : Temp. = 10° C., pH = 9, oxygène = $26^{mg},5$ par litre.

B. Cuvette de la zone supérieure à fond de cailloux. Surface : $2^{m^2},5$, profondeur : $0^m,20$. Temps couvert. Flore peu abondante : *Ascophyllum nodosum* partiellement immergé, *Enteromorpha compressa* localisés sur un bord.

Au centre, en surface : Temp. = 9° C., pH = 8,6.

Dans la touffe d'*Ascophyllum* : Temp. = 9° C., pH = 8,6.

Dans les *Enteromopha* : Temp. = 9° C., pH = 8,9.

C. Petite cuvette de la zone moyenne. Diamètre : $0^m,30$, profondeur $0^m,20$. Fort soleil. Flore : *Scytosiphon* et *Polysiphonia Brodiaei* près de la surface, en dessous Mélobesiées et Corallines.

En surface, dans les *Scytosiphon* : Temp. = 14°,5 C. ; pH = 9,1 ; oxygène = 27^{mg} par litre.

Au fond, sous les Corallines : Temp. = 9° C., pH = 8,6, oxygène = 25^{mg} par litre.

D. Cuvette à la zone moyenne. Surface : 4^{m^2}, profondeur variable de $0^m,05$ à $0^m,70$. Soleil. Flore : partie profonde : *Halydris siliquosa* RR, *Bifurcaria tuberculata* CC, *Laminaria saccharina* R ; partie moyenne : Corallines CC et Mélobesiées CC ; partie peu profonde : Corallines et *Monostroma Grevillei* CC.

Parmi les *Bifurcaria* : Temp. = 9° C., pH = 8,6, oxygène = $22^{mg},7$ par litre.

Parmi les Corallines : Temp. = 9°,5 C., pH = 8,6, oxygène = $23^{mg},7$ par litre.

Parmi les *Monostroma* : Temp. = 11° C., pH = 9, oxygène = $26^{mg},5$ par litre.

Ces chiffres montrent bien l'hétérogénéité du milieu cuvette au point de vue de la température, du pH et de la teneur en oxygène. Ces chiffres dépendent de la proximité d'une algue déterminée et l'on peut en déduire que dans le voisinage immédiat de l'algue, soit à la surface même de son thalle, les valeurs ionique et d'oxygène sont encore plus caractérisées. Il y a là, sans doute, un des facteurs propres à expliquer la localisation, quelquefois rigoureuse, de certaines algues épiphytes sur certaines algues supports.

En tout cas, une action réciproque doit s'exercer entre les différents éléments végétaux peuplant une cuvette par l'alcalinisation spécifique que chacun d'eux tend à produire dans ce milieu.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les nuages en bandes.* Note de M. **A. Métral**, présentée par M. Ch. Maurain.

I. Les cirrus se présentent fréquemment sous l'aspect de bandes régulièrement espacées comme les vagues de la mer. Les auteurs, tels Rayleigh, Bénard, Idrac, Sir Gilbert Walker ont toujours rattaché ce phénomène à l'existence de courants de convection locaux dus à des différences de température entre surfaces de niveau isothermiques de l'atmosphère. Les théories émises jusqu'alors conduisent à des tourbillons axés dans la direction de propagation du mouvement.

II. Nous avons pu montrer qu'en l'absence de tout phénomène thermique, il pouvait se former dans l'atmosphère à une certaine altitude des tourbillons axés perpendiculairement à la direction du vent moyen, la zone tourbillonnaire se raccordant sur une surface de niveau atmosphérique avec une zone irrotationnelle caractérisée par un vent pulsatoire, dont la distribution des vitesses perturbées en un point déterminé de l'espace est elliptique. Les caractéristiques de cette ellipse dépendent exclusivement de l'altitude du point envisagé et de la distance des bandes tourbillonnaires. La loi de croissance de l'excentricité et de l'aplatissement semble en accord avec les expériences de F. J. Scrase sur la turbulence atmosphérique.

III. Les mouvements rotationnel et irrotationnel relèvent respectivement des deux fonctions de courant

$$\Psi_1(x, y, t) = 2 \sin \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}}(x - Ut) \sin \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}} y,$$

$$\Psi_2(x, y, t) = 2 \sin \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}}(x - Ut) \operatorname{sh} \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}} y.$$

la première valable pour $y > 0$ et la seconde pour $y < 0$, la ligne de séparation des deux mouvements étant $y = 0$.

La loi des pressions à l'intérieur du damier tourbillonnaire, donné par les lignes de courant $\Psi_1 = 0$, est

$$\frac{p}{\rho} + \Pi = \frac{2\pi^2}{\lambda^2} \left[\cos \frac{4\pi}{\lambda\sqrt{2}} x + \cos \frac{4\pi}{\lambda\sqrt{2}} y \right] + \text{const.}$$

(p pression, ρ densité, Π potentiel des vitesses), ce qui montre que les pres-

sions diminuent depuis la périphérie jusqu'au centre tourbillonnaire, d'où condensation des brumes sur les axes des tourbillons.

La distribution des vitesses perturbées dans la zone irrotationnelle est donnée en un point de cote $y < 0$ par l'ellipse

$$\frac{u^2}{\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\,\mathrm{ch}^2\frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}}y}+\frac{v^2}{\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\,\mathrm{sh}^2\frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}}y}=1,$$

u et v étant les composantes de la vitesse perturbée, U la vitesse moyenne du vent d'ensemble des deux zones ($y > 0$ ou $y < 0$).

IV. Si y_0 désigne l'altitude relative du sol par rapport à la base de la zone des nuages en bandes, d la distance de deux axes tourbillonnaires, θ la période du vecteur vitesse perturbée, V le demi-angle de variation d'inclinaison a_v et a_h, les amplitudes des variations verticale et horizontale de la vitesse, les conditions d'existence du mouvement peuvent s'écrire en posant

$$\mathrm{U}=\frac{4\pi}{\lambda\sqrt{2}}\,\mathrm{ch}\frac{2\pi}{\lambda\sqrt{2}}\mathrm{Y},$$

$$\mathrm{Y} > y_0, \qquad d=\frac{\lambda}{\sqrt{2}}, \qquad \theta=\frac{\lambda\sqrt{2}}{\mathrm{U}},$$

d'où, en définitive,

$$\mathrm{Y} > y_0, \qquad \theta.\mathrm{U}=2d, \qquad \mathrm{tang\,V}=\frac{a_v}{\sqrt{4\mathrm{U}^2-a_h^2}},$$

formules qui se prêtent à des vérifications expérimentales simples.

BOTANIQUE. — *Sur la formation des organes de la reproduction sexuelle chez une espèce du genre* Saprolegnia *dans les cultures* in vitro. Note de M. **Bogdan Varitchak**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

A.-J. Chaze a décrit une nouvelle méthode pour obtenir les cultures pures de *Saprolégniées* (1). Dans ce travail il a employé une espèce sur laquelle il s'exprime ainsi : « Nos recherches ont porté sur une espèce de Saprolégniacée recueillie sur un Poisson malade (Vairon). Il ne nous a pas été possible d'obtenir la détermination spécifique de cette forme, car nous n'avons en effet jamais observé d'organes sexuels. La forme en massue

(1) *Bulletin de la Société Mycologique de France*, 47, 1925, p. 256.

allongée des zoosporanges, le mode de libération des zoospores, qui s'échappent isolément du zoosporange, sans former de masse de déhiscence, comme c'est le cas pour le genre *Achlya*, nous permettent toutefois de présumer que nous avons cultivé une espèce du genre *Saprolegnia* ».

La souche en question a été utilisée dans plusieurs recherches récentes, sans qu'une détermination plus précise soit intervenue : nos observations sont destinées à combler cette lacune.

Nous avons cultivé cette espèce qui nous a été fournie de Hollande grâce à l'obligeance de Mme Westerdijk.

A la suite de nos expériences nous avons constaté qu'on peut facilement obtenir les organes de la reproduction sexuelle de cette espèce si l'on prend certaines précautions. En réalité on peut les obtenir au bout de 10-14 jours si l'on expose les cultures de ce Champignon à l'influence d'une température basse (8°-10° C.). Les cultures ont été faites dans des boîtes de Petri (10^{cm}) où le jus de carotte gélosé (2 pour 100) a servi comme milieu nutritif. Ce milieu ne doit pas dépasser 2^{mm} d'épaisseur, autrement la formation de ces organes est retardée. Parfois la température est tombée pendant la nuit jusqu'à 6° C.; ce fait paraît être seulement favorable pour la formation de ces organes. Finalement, nous remarquons qu'il est utile de laisser les cultures pendant 2 ou 3 jours à la température de 20° C., avant de les exposer à l'influence de la température basse.

Le jus de carotte doit être ainsi préparé. On lave soigneusement 1^{kg} de carottes, on les découpe en petits morceaux et on les fait bouillir avec $1^{l},5$ d'eau de robinet pendant vingt minutes. On prend 250^{cm^3} de jus ainsi obtenu et l'on ajoute 750^{cm^3} d'eau de robinet. Ce liquide *doit être légèrement acide* (pH = 6,8).

Le repiquagea a été pratiqué de la manière suivante : on prélève, avec un scalpel stérilisé, dans une culture bien développée, un carré ($0^{cm^2},25$) de gélose avec le mycélium et l'on ensemence une nouvelle culture. De cette manière on repique toujours à peu près la même quantité de ce Champignon.

D'une manière générale on peut dire que la formation des organes de la reproduction sexuelle dans nos cultures dépend :

1° de la composition du milieu nutritif et de sa concentration quantitative;

2° du pH;

3° de la température.

Ces facteurs variables peuvent se combiner et nous avons cherché pré-

cisément une solution qui permettra à ce Champignon le développement d'organes de la reproduction sexuelle. Les indications que nous avons données permettent la réalisation des conditions optimales pour le développement de ces organes parce qu'on trouve toujours alors les oogones et les anthéridies.

D'après la morphologie des organes de la reproduction sexuelle, que nous avons obtenus dans nos cultures, nous croyons que ce Champignon n'est autre que *Saprolegnia dioica* De Bary. Il se comporte dans les cultures autrement que *S. parasitica* reçu aussi de Hollande.

BOTANIQUE. — *Sur les réactions sexuelles entre Ascomycètes d'espèces différentes*. Note de M. **Fernand Moreau** et Mlle **C. Moruzi**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

On sait (¹) que le *Neurospora sitophila* Shear et Dodge, aux asques octosporés, aux ascospores originairement uninucléées, est un Ascomycète hétérothallique; au contraire, le *N. tetrasperma* Sh. et D., aux asques tétrasporés, aux ascospores primitivement binucléées, est homothallique; mais il est possible, à partir de spores de petite taille, primitivement uninucléées, formées des asques du *N. tetrasperma* ayant produit accidentellement plus de quatre spores, d'obtenir des mycéliums unisexués, des races hétérothalliques, des haplontes, de cette dernière espèce.

C'est une de ces souches du *N. tetrasperma*, qui porte dans notre collection le n° 224, que nous avons confrontée avec de nombreuses souches hétérothalliques (unisexuées) de *N. sitophila*.

N. tetrasperma souche 224 végète assez pauvrement sur le moût de maïs gélosé sur lequel beaucoup de *Neurospora* mènent une vie prospère; il y forme un mycélium aérien peu abondant et de très nombreux sclérotes de petite taille, de 50^{μ} de diamètre environ, de couleur pâle; il en produit en outre d'autres, plus gros, atteignant 150^{μ} de diamètre, plus foncés, et souvent groupés en petits paquets qui font à la surface des cultures autant de mouchetures; exceptionnellement, il forme des sclérotes plus gros que les précédents (250^{μ}), isolés. Il ne produit jamais de périthèces pourvus d'ascospores, mais la production de sclérotes qui, chez les *Neurospora*, ont la

(¹) C. L. Shear et B. O. D., *Journ. of agric. Research*, **34**, 1927, p. 1019-1042.

valeur de périthèces arrêtés dans leur développement ([1]), de périthèces immatures, indique que, malgré son caractère hétérothallique, cette souche a une tendance marquée à former des périthèces.

En culture mixte avec des souches diverses de *N. sitophila*, le *N. tetrasperma* souche 224 produit souvent des sclérotes, de couleur noire, de grande taille (500µ et même 620µ de diamètre), et ressemblant par ces caractères à des périthèces.

De tels sclérotes volumineux, indices d'une réaction sexuelle accusée, bien qu'imparfaite, entre les souches rapprochées qui les présentent, se forment quand on cultive ensemble d'une part la souche 224 et d'autre part l'une de nos souches suivantes du *N. sitophila* : 6, 13, 17, 44, 60, 86, 164, 194, 196, 197, 200, 204, 205, 206, 211, 214. Au contraire, la confrontation de la souche 224 et de l'une de nos souches 16, 18, 47, 64, 68, 137, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 177, 181, 195, 198, 202, 209, 211, du *N. sitophila* demeure sans résultats.

Or ces deux groupes de souches du *N. sitophila* sont de signe différent : si, pour en définir le sexe (blakesléen), on les confronte avec nos souches 17 et 18, de signe opposé, les premières, qui donnent lieu à la production de périthèces quand on les met en présence de la souche 18, n'en montrent pas en présence de la souche 17; elles sont du signe de cette dernière; inversement, les secondes sont du signe de notre souche 18.

Le *N. tetrasperma* souche 224 se comporte donc vis-à-vis des souches précédentes du *N. sitophila* comme s'il était du signe de notre souche 18 avec cette particularité que les réactions qu'il offre avec les souches du signe de la souche 17 sont des réactions sexuelles imparfaites, qui ne vont pas jusqu'à la formation de périthèces.

Ces réactions sont plus ou moins accusées, les sclérotes formées pouvant, dans le cas de certaines souches, montrer des ébauches d'ostiole et même l'indication d'un bec; il s'en faut de peu qu'ils ne deviennent de véritables périthèces.

Ce stade ultime a été atteint par un tout petit nombre de sclérotes dans plusieurs de nos cultures où nous avions réuni la souche 224 du *N. tetrasperma* et une souche américaine du *N. sitophila*, désignée sous le nom de souche A. Celle-ci, à des exceptions près que nous avons rapportées ailleurs ([2]), relève du sexe de notre souche 17. La souche 224 du *N. tetra-*

([1]) Mlle C. Moruzi, *Th. Sciences*, 1932, p. 54, et *Rev. gén. Bot.*, **44**, 1932, p. 217.
([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **111**, 1932, p. 838.

sperma et la souche A du *N. sitophila* mises en présence forment des sclérotes volumineux. C'est parmi ces derniers qu'il nous est arrivé de trouver un petit nombre de vrais périthèces; dans certains de ceux-ci, les asques se forment, mais dégénèrent avant de produire des spores; chez d'autres, beaucoup d'asques renferment des spores géantes; beaucoup ont aussi des spores au nombre de 8 et réalisent le type ordinaire du *N. sitophila*. L'examen de la descendance de ces ascospores se poursuit.

Dès maintenant, les faits qui se dégagent de cette étude sont les suivants :

Il est possible de provoquer chez une espèce de *Neurospora*, au moyen d'un *Neurospora* d'espèce différente, des réactions sexuelles généralement imparfaites se traduisant par la formation de sclérotes volumineux; ceux-ci montrent une tendance plus ou moins marquée selon les souches en présence à se développer dans le sens de la formation des périthèces, stade ultime qu'ils atteignent exceptionnellement. Dans leurs relations interspécifiques, les *Neurospora* obéissent à des règles qui sont calquées sur celles de la sexualité bipolaire.

Par suite, on peut comparer dans certains cas au point de vue de leur sexe deux mycéliums appartenant à deux espèces différentes d'Ascomycètes; nous possédons pour cette comparaison un criterium équivalent à celui que fournissent les « hybrides imparfaits » de Blakeslee [1] chez les Mucorinées.

Ces faits ouvrent un nouveau chapitre de l'histoire de l'hétérothallisme chez les Ascomycètes.

HISTOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Détection histochimique du fer et du zinc dans les feuilles de* Citrus. Note [2] de MM. **H. S. Reed**, et **J. Dufrenoy**, présentée par M. L. Mangin.

Au cours de ces dernières années, le zinc a permis de traiter avec succès, en Californie, les *Citrus* affectés de *Mottle leaf*. Cette maladie, dont le nom anglais exprime le caractère le plus évident, celui d'une marbrure des feuilles, due à la non-formation de chlorophylle dans le limbe foliaire entre les nervures, provoque le mécanisme foliaire et réduit la récolte en fruits.

---

(1) *Proc. Am. Ac. of Arts and Sc.*, 40, 1904, p. 205-319.

(2) Séance du 3 janvier 1934.

Physiologiquement, elle peut être interprétée comme un déséquilibre du potentiel d'oxydoréduction, ayant pour conséquence une accumulation de nitrites dans les feuilles.

Histologiquement, elle se caractérise par la non-différenciation du parenchyme palissadique et par une nécrose du liber des faisceaux vasculaires des nervures, concomitante d'une inhibition du transport de l'amidon.

Dès 1865, Risse avait fait connaître la faculté qu'ont des plantes végétant sur des sols riches en zinc d'accumuler de grandes quantités de ce métal dans leurs cendres.

Nous nous sommes proposés de localiser cytologiquement le zinc dans les tissus des feuilles ayant acquis une taille normale et une couleur verte uniforme sur les arbres qui, ayant montré de graves symptômes de *Mottle leaf* ont bénéficié d'application de sulfate de zinc, incorporé au sol au niveau des racines.

Des feuilles, les unes affectées de *Mottle leaf* (récoltées sur des arbres n'ayant pas reçu de zinc) les autres, vertes, recueillies sur des arbres dont les racines avaient reçu 20 mois auparavant une application de 10^{kg} de sulfate de zinc ont été fixées par un mélange d'alcool à 95 pour 100 et de formol, puis coupées dans la parafine, à une épaisseur de 6 μ.

Les coupes ont été soumises à la microincinération selon la technique de Policard.

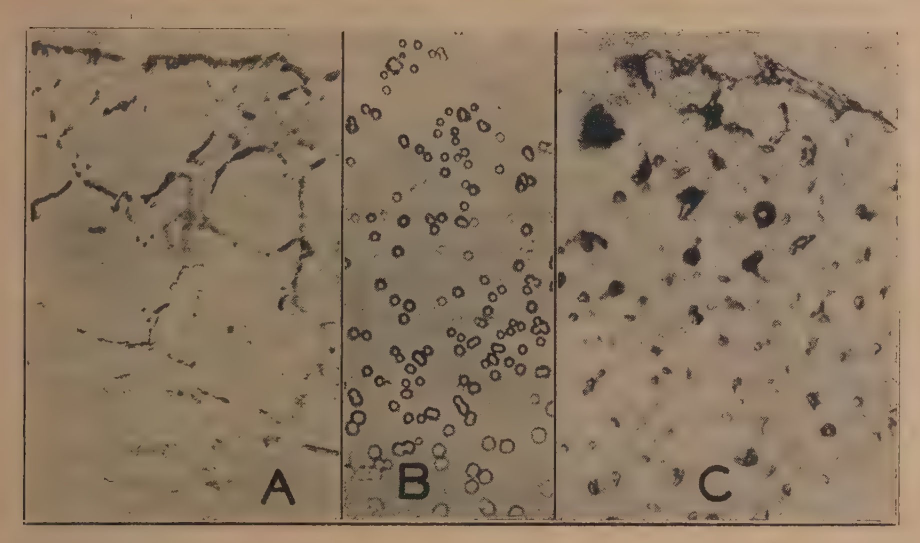
Les cendres conservent suffisamment la structure histologique des feuilles pour permettre de reconnaître, dans les coupes de feuilles affectées de *Mottle leaf*, les cellules isodiamétriques qui représentent le parenchyme palissadique indifférencié; la réaction du bleu de Prusse, obtenue sur cendres des plastres autour de l'emplacement des grains d'amidon, confirme que du fer existe même dans les plastres déficients en chlorophylle des feuilles affectées de mottle leaf.

Par contre, le traitement des cendres par le nitroprussiate de soude, selon une modification de la technique de Bradley, révèle une grande différence entre les cendres des deux séries de coupes. Des cristaux, identiques aux cristaux de nitroprussiate de zinc figurés sur la photomicrographie (B) se forment à la périphérie des cellules palissadiques et sont particulièrement abondants au niveau de chaque vacuole entourant un cristal d'oxalate de calcium dans les cendres des coupes de feuilles de *Citrus* dont les racines ont végété pendant 20 mois dans un sol enrichi en zinc.

La photomicrographie montre l'absence de ces cristaux de nitroprussiate

de zinc dans les cendres des feuilles affectées de *Mottle leaf*, récoltées sur des *Citrus* n'ayant pas reçu d'application de zinc.

Les heureux effets pour les *Citrus* de l'incorporation de zinc au sol sont



donc concomitants d'une absorption du zinc, dont la localisation cytologique, dans les cellules foliaires, est évidente après microincinération.

Le zinc, que Giroud et Bulliard ont récemment montré avoir une action spécifique sur les groupements SH, pourrait donc dans les cellules vertes, jouer un rôle dans l'équilibre d'oxydoréduction.

Les feuilles qui reçoivent du zinc, non plus par l'intermédiaire des racines, mais directement sous forme de solution appliquée à leur surface, accumulent le zinc en quantité considérable, presque exclusivement dans le parenchyme palissadique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Conditions physicochimiques de formation des vacuoles amylogènes dans les plastes.* Note de M. **A. Maige**, présentée par M. Marin Molliard.

La formation de l'amidon, dans un plaste, résulte toujours de l'apparition de vacuoles amylogènes en nombre variable, qui vont ensuite en s'accroissant progressivement; je voudrais examiner ici le mécanisme de la production même de ces vacuoles.

Si l'on dispose, sur du buvard humide, des axes embryonnaires prélevés sur des graines de haricot qui viennent d'arriver à dessiccation, il se produit dans les cellules une réaction amylogène pluriloculaire. Celle-ci affecte exclusivement les plastes amylifères, et en aucune façon les plastes non amylifères, de même origine, résultant de l'hydrolyse antérieure dans la graine mûrissante. Cette différence ne peut s'expliquer que par ce fait, que l'écorce des plastes amylifères possédant une vacuole interne amylacée imprégnée d'eau, se trouve dans des conditions d'imbibition nettement plus favorables, que celle des plastes amylifères qui en sont dépourvus, et cette interprétation est confirmée par le fait bien connu, que les plastes verts des algues, qui possèdent des enclaves imbibées d'eau correspondant aux pyrénoïdes, produisent également dans la région plastidale, qui entoure immédiatement ces enclaves, une couronne de grains d'amidon. Cette conception s'accorde aussi avec ce fait que la réaction amylogène pluriloculaire en calotte se fait toujours chez les plastes sur la face où l'écorce plastidale est la plus épaisse, ce qui conduit à attribuer à cette partie un état physicochimique différent qui s'explique fort bien par une imbibition plus forte, et avec l'accroissement en volume, parfois considérable, de cette calotte plastidale, qui précède certaines réactions pluriloculaires.

Si l'on admet, comme l'ensemble des faits précédents le suggère fortement, le rôle important de l'imbibition dans l'apparition des vacuoles amylogènes, et si l'on considère, comme je l'ai déjà signalé, que la réaction pluriloculaire va en s'intensifiant considérablement au cours de la dessiccation de la graine fraîche et pendant les premier mois dans la graine sèche, pouvant passer progressivement de calottes d'une assise de quelques loges à des calottes de plusieurs assises superposées, formant une sorte de tissu amylifère finement cloisonné, qui coiffe ou englobe complètement le plaste, on arrive à cette conclusion que l'action de la dessiccation a pour effet d'accroître de plus en plus, avec le temps, le pouvoir imbibitif de la substance plastidale.

Il est à remarquer que l'hydrolyse provoque, bien que d'une manière moins intense, les mêmes effets que la dessiccation, comme le montre la production de la réaction loculaire et son accentuation, au cours de la digestion de l'amidon dans les axes embryonnaires et les cotylédons frais de Haricot et dans les tubercules de Pomme de terre.

Cette notion de l'importance de l'état imbibitif pour la formation de vacuoles amylogènes s'applique évidemment à la réaction uniloculaire, cas limite de la réaction pluriloculaire, et s'accorde sur ce point parfaitement

avec les observations de Guilliermond sur la Pomme de terre et d'Emberger sur le Lis blanc, montrant que l'apparition de la vacuole amylogène est précédée d'un gonflement du plaste. Si l'on remarque, d'autre part, que la production de la ou des vacuoles amylogènes, exige forcément la prédominance du catalyseur sur l'amylase dans le stroma plastidal, on peut dès lors concevoir que lorsqu'on augmente la concentration du sucre dans une cellule, où son taux est inférieur au seuil de condensation, et dont l'imbibition des plastes est suffisante, la densité du sucre et du catalyseur augmentant dans le stroma plastidal, il arrive un moment où l'état d'équilibre monophasique, que ces corps réalisent avec les micelles du plaste, est rompu pour faire place à un état d'équilibre diphasique, où le sucre et le catalyseur se séparent en une ou plusieurs très fines gouttelettes, qui forment autant de vacuoles amylogènes naissantes. Les phénomènes se passent de la même manière dans une cellule en hydrolyse où l'accroissement d'imbibition des plastes, résultant de cet état physiologique, détermine, sans doute par suite d'une pénétration plus active du procatalyseur, une production plus forte de catalyseur dans le stroma (comme le montre dans les axes embryonnaires de Haricot l'arrêt de digestion du grain primitif qui accompagne la réaction pluriloculaire) et un appel de sucre plus intense dans ce dernier (comme le montre le dépôt très serré de gouttelettes amylacées infiniment petites dans certains plastes à réaction pluriloculaire qui témoigne d'une imprégnation intense du stroma par le sucre).

J'ai d'autre part indiqué plus haut que la pluriloculärité de la réaction amylogène est d'autant plus forte que l'imbibition est plus accusée. Or j'ai montré antérieurement que dans une même cellule, les réactions uni- ou pluriloculaires correspondant à des taux de sucre différents, le taux le plus élevé déterminant l'uniloculärité. On peut en conclure que les fortes concentrations de sucre déterminent, par rapport aux concentrations faibles, un abaissement de l'imbibition du plaste, diminution qui peut empêcher, à partir d'un certain taux, la réaction pluriloculaire de se manifester, et ne permettre que la réaction uniloculaire.

J'ai signalé antérieurement l'hétérogénéité physicochimique des plastes filamenteux et des plastes amylifères à calotte. Si les observations précédentes ne permettent pas de préciser l'origine de cette hétérogénéité, elles mettent cependant en évidence ce fait, que l'un des signes par lesquels elle se manifeste, réside dans une différence d'état imbibitif des parties correspondantes du stroma plastidal, avec toutes les conséquences qui en résultent au point de vue de la pénétration du sucre et de la production de catalyse à son intérieur.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de l'équilibre alimentaire dans l'utilisation de l'huile de ricin par l'organisme.* Note de MM. **Raoul Lecoq** et **Jean Savare**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'un de nous a montré que certaines substances, dont les propriétés alimentaires ne sauraient être mises en doute, pouvaient très bien, dans certaines conditions, devenir des causes de déséquilibre nutritif [1]. Il en est ainsi, notamment, de la peptone d'ovalbumine et du lactose. Ces substances, introduites en fortes proportions dans le régime du pigeon, entraînent, en effet, l'apparition plus ou moins rapide de crises polynévritiques, bientôt suivies de mort, malgré l'adjonction quotidienne à la ration de doses élevées de vitamines B. Bien entendu, le lactose et la peptone d'ovalbumine incorporés dans des régimes mieux équilibrés se montrent parfaitement utilisés par l'organisme du pigeon.

Parallèlement, nous avons montré que l'huile de ricin incorporée dans le régime du pigeon se comporte assez différemment des autres huiles et qu'elle provoque, au taux de 50 pour 100, un déséquilibre alimentaire manifeste [2]. Ce fait nous paraît en rapport avec les propriétés thérapeutiques de l'huile. Cependant, nous appuyant sur les considérations précédentes, nous avons pensé qu'il devait être possible, au moyen de rations adéquates, de rendre l'huile de ricin utilisable par l'organisme animal au même titre que les autres huiles.

Dans ce but, nous avons incorporé l'huile de ricin dans les rations I, II, III, dont nous reproduisons ci-après la composition centésimale, toutes rations à base de peptone de muscle et dépourvues de glucides, l'équilibre devant être rétabli dans les conditions mêmes qui permirent de mettre en évidence le déséquilibre. Les vitamines B, sous forme de levure de bière, étaient ajoutées à part.

	I.	II.	III.
Peptone de muscle	25	50	59
Huile de ricin	50	25	22
Graisse de beurre	4	4	4
Mélange salin	6	6	5
Agar-agar	8	10	8
Papier-filtre	2	2	2
Paraffine	5	3	0

(1) R. Lecoq, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1269.
(2) R. Lecoq et J. Savare, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1693.

Trois lots de pigeons adultes, de 350^g environ, devant recevoir ces trois régimes, furent alors constitués et divisés en quatre séries : les deux premières reçurent, chaque jour et par gavage, respectivement 15 et 20^g de ration, sans addition de levure, les deux dernières reçurent les mêmes quantités de ration et un supplément respectif de 0^g,75 et 1^g de levure de bière desséchée, source éprouvée de vitamines B.

La substitution de l'huile d'olive à l'huile de ricin, dans les trois régimes précédents, permet, lorsque ces régimes sont dûment complétés par l'addition de levure de bière, des survies pratiquement indéfinies; et la dose quotidienne de 15^g se montre énergétiquement satisfaisante.

Les résultats obtenus avec les régimes à base d'huile de ricin sont brièvement résumés dans le tableau ci-après, où la durée des survies des animaux est exprimée en jours ou en mois :

	Régime I.	Régime II.	Régime III.
1re série : 15^g ration (sans levure)......	20-35 j.	20-35 j.	20-35 j.
2e série : 20^g ration (sans levure)......	15-35 j.	17-30 j.	17-30 j.
3e série : 15^g ration + 0^g,75 levure......	20-35 j.	35-60 j.	> 4 mois
4e série : 20^g ration + 1^g levure......	15-25 j.	35-60 j.	> 4 mois

Avec le régime I, le déséquilibre de la ration est manifeste, tous les pigeons meurent rapidement en crises polynévritiques, quelle que soit la quantité d'aliments ingérée et qu'il y ait ou non addition de vitamines B. Même, des doses quotidiennes de 3 et 4^g de levure de bière se sont révélées tout à fait inefficaces.

Avec le régime II, une amélioration sensible des survies des animaux est déjà obtenue sous l'action de la levure; cependant l'équilibre de la ration n'apparaît pas entièrement réalisé.

Avec le régime III, l'addition de levure empêche, au delà de 4 mois, toutes manifestations polynévritiques et 15^g de ration (aussi bien que 20^g) assurent un bon état des animaux. Les mêmes doses de levure permettent d'ailleurs la guérison des pigeons des première et deuxième séries, traités aussitôt qu'apparaissent les accidents typiques de l'avitaminose B. L'équilibre de la ration se montre donc satisfaisant.

Conclusions. — I. Introduite en forte proportion dans une ration, l'huile de ricin est une cause manifeste de déséquilibre alimentaire.

II. Ce déséquilibre n'est pas dû à l'apport de substances drastiques ou toxiques, car l'huile de ricin peut être utilisée par l'organisme animal au même titre que les autres huiles, quand les constituants de la ration présentent entre eux des rapports satisfaisants.

III. L'action purgative de l'huile de ricin, de même que la manifestation expérimentale du déséquilibre alimentaire que celle-ci provoque, disparaissant quand l'huile est introduite en proportion convenable dans une ration bien équilibrée [1], il est probable que l'une et l'autre action sont attribuables aux lipides propres de l'huile de ricin, lesquels sont, comme on sait, essentiellement caractérisées par leur solubilité dans l'alcool et la présence de ricinoléide.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'obtention du sucre protéidique.* Note de M. **H. Bierry**, présentée par M. A. Desgrez.

Les protides du plasma sanguin des divers animaux (Mammifères, Oiseaux, Batraciens, Poissons, Mollusques) renferment un groupement prosthétique hydrocarboné : le sucre protéidique.

La copule glucidique peut être mise en évidence par clivage de ces albumines (isolées et purifiées), soit par les acides, soit par les alcalis dilués. Le clivage par les acides conduit directement à la mise en liberté des oses constituants, le clivage par les alcalis à l'obtention d'amino-polyholosides, non réducteurs, donnant, après hydrolyse acide, du *d*-mannose [2] [obtenu à l'état cristallisé [3]], du *d*-galactose [4], de la *d*-glucosamine.

Sans entrer dans les détails, je vais décrire un des modes opératoires utilisés pour l'obtention du complexe qui renferme la copule glucidique. Je ne peux, cette fois, envisager avec détails la nature de ce complexe.

Les protides du plasma sanguin (fluoré à 2 pour 1000) sont isolés et délipidés (acétone, puis alcool à 92° et 96°), dissous dans une solution de KOH (N ou N/3 suivant les espèces animales), puis portés une demi-heure à l'autoclave à 120°. Après refroidissement, la liqueur sérique est centrifugée, puis additionnée de huit volumes d'alcool éthylique à 96°. On laisse déposer, au frais; il se sépare une masse sirupeuse ou un précipité qui renferme le complexe.

Le précipité est isolé de la liqueur alcoolique, puis dissous dans l'eau. A la solution on ajoute de l'alcool éthylique à 96° jusqu'à cessation de floculation. Cette manœuvre :

---

(1) Rappelons, à ce sujet, que les habitants de certaines contrées chinoises consomment couramment l'huile de ricin aux repas.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, **99**, 1928, p. 1839.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, **101**, 1929, p. 21, et *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 404.

(4) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 1381.

dissolution et précipitation, est renouvelée dix fois. La solution finale est amenée à pH = 6,5 avec SO^4H^2 dilué, puis soumise à une précipitation par l'alcool méthylique anhydre. On réalise encore un certain nombre de dissolutions, puis de précipitations successives.

Le précipité final est dissous dans l'eau.

La solution est additionnée de baryte (3 vol. de solution de $Ba(OH)^2$ à 10 pour 100 pour 1 vol. de solution), puis portée deux fois, pendant 30 minutes, à l'autoclave à 120°. Après refroidissement, on centrifuge le mélange; au liquide on ajoute SO^4H^2 à 25 pour 100 jusqu'à réaction légèrement acide au tournesol.

Dans la liqueur, débarrassée de SO^4Ba, on verse successivement de l'extrait de saturne, puis, par petites portions et en agitant, la quantité de baryte juste nécessaire. Le composé glucide-plomb est recueilli sur un filtre, délayé dans l'eau et dissous grâce à l'addition d'acide acétique à 30 pour 100. La même opération : précipitation par le plomb et le baryte, et, dissolution par l'acide acétique, est répétée quatre fois.

Le complexe, obtenu après une dernière addition de plomb et de baryte, est lavé, mis en suspension dans l'eau, et traité à 70°, par CO^2. Au liquide, séparé par centrifugation, on ajoute un léger excès d'une solution de sulfate mercurique à 15 pour 100 (dans SO^4H^2 à 7 pour 100), pour entraîner les composés azotés. Après contact de plusieurs jours, le mélange est centrifugé; dans la liqueur, le Pb et le Hg sont enlevés par H^2S, et SO^4H^2 par $Ba(OH)^2$, Après filtration le liquide est concentré, dans le vide, en milieu légèrement acide. On élimine, ensuite, complètement, l'ion Ba de la solution qui est évaporée, à basse température, à l'état sirupeux. Le sirop est additionné d'alcool méthylique sec et d'éther anhydre; le complexe se dépose. Après un grand nombre de dissolutions et de précipitations successives, le corps isolé est laissé en contact avec l'alcool méthylique et l'éther secs, puis abandonné pendant plusieurs jours dans l'éther anhydre, et enfin desséché dans le vide.

Les analyses élémentaires ont montré que la teneur en carbone et en azote ne variait plus après un certain nombre de purifications, et que la teneur en glucides demeurait également constante. Les échantillons analysés contenaient 3 pour 100 d'azote et de 0,3 à 1 pour 100 de cendres.

Le complexe renfermant l'aminopolyholoside (il s'agit cette fois seulement du complexe isolé du plasma artériel du cheval) se présente sous l'aspect d'un corps blanc, amorphe, très soluble dans l'eau. Il commence à se décomposer vers 195° sans présenter de fusion nette; il ne réduit la liqueur cupropotassique qu'après hydrolyse acide.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{18} = -4°,5$ en solution aqueuse à 3 pour 100.

Ce complexe fournit une réaction de Molisch (α-naphtol) intense, il donne avec l'orcine et HCl dilué (mode G. Bertrand) une faible coloration mauve, et, avec le réactif de Bial, une magnifique coloration pourpre.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de la cellulose par* l'Acetobacter xylinum *à partir de polyalcools en* C^3, C^4, C^5, C^6 et C^7. Note de Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étudié (¹) la synthèse de la cellulose par l'*Acetobacter xylinum* (Bactérie du sorbose) à partir de la mannite et de la sorbite.

Continuant cette étude, nous avons fait de nouvelles cultures avec le glycérol, l'érythrite, l'arabite, la dulcite, l'α-glucoheptite, et nous en avons refait avec la mannite et la sorbite pour que tous nos essais soient comparables.

Ayant observé que la tension de l'oxygène était assez basse à la fin des cultures, nous n'avons, cette fois, mis que 3^g d'alcool et 100^cm³ d'eau de levure dans nos flacons de 5^l environ. A part cela, nous nous sommes placée dans les conditions de nos premiers essais, faisant, avec les mêmes techniques, les mêmes dosages.

Les chiffres que nous donnons ci-dessous se rapportent à des cultures de 11 à 45 jours. Nous exprimons le pouvoir réducteur de l'arabinulose en arabinose, ceux de l'érythrulose et du sucre que donne la dulcite en glucose.

		O^2 restant.	CO^2.	Sucre.	Membrane brute.	pH.	Acide.	Alcool.
		°/o	mg	mg	mg		mg	mg
Glycérol..	25 jours	12,97	256	2601	119	3,6	94	40
Érythrite.	10 »	16,91	76	1215	32	–	91	15
» ...	21 »	15,45	78	1632	38	–	–	
Arabite...	21 »	18,30	202	450	59	–	–	traces
» ...	45 »	18,57	215	335	33	6,1	20	traces
Mannite...	21 »	5,65	1188	1570	243	4,0	60	–
Sorbite...	21 »	14,87	328	2376	97	6,9	10	traces
Dulcite...	19 »	18,82	158	288	29	5,1	48	
» ...	45 »	17,00	294	446	34	5,1	51	–
Heptite...	11 »	15,43	272	3024	108	7,1	17	traces
» ...	15 »	15,00	331	3024	74	7,0	11	traces
» ...	21 »	15,10	398	2974	94	6,9	10	traces

Exprimés en alcools transformés ces chiffres donnent :

(¹) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1144.

		CO^2.	Sucre.	Cellulose.	Acide.	Total.
		mg	mg	mg	mg	mg
Glycérol.........	25 jours	178	2658	121	139	3096
Érythrite........	10 »	41	1235	21	–	1297
»	21 »	59	1658	25	–	1742
Arabite.........	21 »	100	456	99	–	645
»	45 »	125	336	56	–	517
Mannite.........	21 »	819	1580	243	60	2702
Sorbite.........	21 »	226	2402	97	10	2735
Dulcite.........	19 »	113	290	28	48	479
»	45 »	204	451	34	51	740
Heptite.........	11 »	162	3053	125	–	3340
»	15 »	220	3053	88	10	3371
»	21 »	298	3000	111	15	3424

si nous écrivons des équations analogues à celles que nous avons données pour la mannite et pour la sorbite dans la Note citée plus haut (1).

Les bilans de carbone s'établissent ainsi, pour les cultures sur érythrite, arabite, dulcite et α-glucoheptite :

		CO^2.	Poids sec.	Membrane.	Acide.	Alcool.	Carbone total retrouvé.	Carbone total du témoin.
		mg	mg	mg	mg	mg		
Érythrite.........	10 jours	21	1421	36	20	14	1511	1566
Arabite.........	45 »	58	1236	29	–	–	1323	1398
Dulcite.........	45 »	80	1176	15	19	10	1300	1376
Heptite.........	11 »	74	1344	48	–	–	1466	1388
»	15 »	90	1344	33	4	–	1471	1388
»	21 »	81	1265	42	4	–	1494	1375

Tous ces chiffres nous permettent de dire que :

1° le pourcentage d'oxygène qui reste à la fin des cultures est au moins de 15 pour 100, sauf pour le glycérol où il est de 13 pour 100 et pour la mannite où il n'est plus que de 5,65 pour 100. A part cette dernière, nos cultures sont toujours restées dans des conditions voisines de l'aérobiose;

2° on retrouve le carbone mis en œuvre à ± 5 pour 100 près environ;

3° l'α-glucoheptite disparaît entièrement, la mannite et la sorbite presque entièrement aussi, mais il n'y a guère plus de 60 pour 100 de glycérol, 50 pour 100 d'érythrite, 20 pour 100 d'arabite et de dulcite qui soient transformés;

(1) Les calculs seront donnés dans une autre publication.

4° l'*Acetobacter xylinum* brûle d'une façon banale plus de mannite que de sorbite ou d'heptite, plus de sorbite que de glycérol ou d'arabite, plus d'arabite que d'érythrite.

Dans les conditions où nous nous sommes placée, qui ne sont pas celles, très aérobies, de G. Bertrand (¹), on voit que c'est avec la mannite et avec le glycérol que la bactérie synthétise le plus de cellulose. Elle en synthétise à peu près autant avec la sorbite qu'avec l'α-glucoheptite et c'est avec cette dernière que le rendement en cétose est le meilleur. A lui seul, ce cétose représenterait tout l'alcool mis en culture. Il est probable que l'*Acetobacter xylinum* ne donne pas seulement du glucoheptulose, mais scinde en partie la molécule de l'heptite pour donner des sucres plus réducteurs et de poids moléculaires moins élevés que l'α-glucoheptulose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence accidentelle d'acroléine dans les eaux-de-vie de cidre et de poiré; sa formation aux dépens du glycérol.* Note de MM. G. **Warcollier**, Aug. **Le Moal** et J. **Tavernier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Deux d'entre nous (²) ont signalé la présence d'acroléine dans des eaux-de vie de cidre et de poiré et dans les cidres et poirés ayant fourni ces eaux-de-vie. La caractérisation de l'acroléine a été obtenue par des réactions variées et spécifiques qui permettent d'identifier cet aldéhyde et même de le doser par comparaison avec des témoins de teneur connue en acroléine.

Récemment nous avons vu que pour caractériser rapidement l'acroléine dans une eau-de-vie on peut utiliser une autre réaction. L'acroléine réduit énergiquement le réactif de Nessler avec formation d'un précipité noir; le sel mercurique est réduit à l'état de mercure métallique.

Tous les cidres renfermant de l'acroléine et donnant à la distillation des eaux-de-vie très piquantes, momentanément inconsommables, renferment dans leurs lies un microbe en forme de bâtonnet mis en évidence par des examens microscopiques des dépôts.

Nous avons utilisé pour les isolements, soit le bouillon de haricots glucosé gélosé, soit l'eau de levure glucosée gélatinée. Le bacille se développe bien

---

(¹) *Ann. Chim. Phys.*, 8ᵉ série, **31**, 1904, p. 181.

(²) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1394.

dans les deux milieux en utilisant la méthode par piquage en profondeur ou la coulée du bouillon liquéfié dans des boîtes de Petri. Les colonies sont assez longues à pousser et se développent après celles de la levure de cidre et de la bactérie acétique. Elles se présentent sous la forme de petites sphères blanches, atteignant la grosseur d'une tête d'épingle après une quinzaine de jours de culture.

Sous le microscope, le bacille présente la forme d'un bâtonnet de $0^{\mu},75$ de largeur; sa longueur varie de 2 à 8^{μ} suivant l'âge. Sa forme n'est pas très régulière, certains sujets étant plus ou moins arqués et d'autres présentant la forme d'une ligne brisée à angles obtus. Au début de sa croissance il présente une grande mobilité, qui peut, vu sa faible taille, prêter à confusion avec la bactérie acétique. Au fur et à mesure qu'il s'allonge, sa mobilité diminue. Il ne prend pas le Gram et par double coloration se laisse facilement colorer en rouge par la fuchsine. Il paraît être assez indifférent à la présence de l'oxygène, car il se développe aussi bien dans les milieux plus ou moins privés d'air que dans les milieux oxygénés.

Sa durée de conservation est assez grande : le bacille isolé en 1929 d'un cidre et conservé en tube scellé dans l'eau de levure glucosée gélatinée se développa à nouveau rapidement en 1932 après ensemencement dans un milieu de culture approprié.

De nombreux essais de culture du bacille furent entrepris dans différents milieux liquides artificiels en vue de lui faire produire de l'acroléine.

Dans l'eau de levure glucosée ou le bouillon de haricots glucosé (50^{g} de glucose; $0^{g},25$ de $SO^4(NH^4)^2$; $0^{g},25$ PO^4HK^2; traces de SO^4Mg; 1000^{cm^3} eau de levure ou bouillon de haricots) avec pH = 6 environ, le bacille se développe en 4 ou 5 jours à l'étuve à 25° en formant dans le liquide de culture des stries chatoyantes, mais il ne donne pas d'acroléine.

Dans des bouillons glycérinés et glucosés, la bactérie se développe abondamment, mais la glycérine n'est pas touchée, le milieu étant acide ou légèrement alcalin, tant qu'il reste du sucre à sa disposition. Le bacille de l'acroléine n'attaque la glycérine dans les milieux artificiels que lorsque le sucre lui fait défaut.

Les milieux alcalins paraissant favorables au développement du bacille, des cultures furent entreprises en milieu glycériné alcalin, non sucré. Pour que l'acroléine puisse être caractérisée, il faut que le liquide de culture redevienne acide. En effet, l'acroléine est polymérisée instantanément par les alcalis (E. Fisher) et si la bactérie en produit en milieu alcalin, elle ne peut être caractérisée, étant détruite par la base au fur et à mesure de sa formation.

Le milieu suivant fut utilisé : 8^{g} glycérine; $0^{g},25$ $SO^4(NH^4)^2$; $0^{g},25$ PO^4HK^2; traces SO^4Mg; 1000^{cm^3} eau de levure.

Le bouillon est alcalinisé après stérilisation par quelques gouttes de lessive de potasse jusqu'à virage au bleu d'un papier de tournesol rouge. Son pH est de 8,4. On ensemence avec 10 gouttes de culture du bacille en milieu sucré et l'on place à l'étuve à 25°. Après quelques jours le bouillon est redevenu acide, le papier de tournesol ayant viré au rouge (pH = 6,0). Après 11 jours de culture le liquide est soumis à la distillation. Le distillat, d'odeur piquante, donne les réactions caractéristiques de l'acroléine. Le dosage effectué indique une teneur en acroléine de 310^{mg} par litre de culture. L'acroléine résulte donc bien de l'attaque de la glycérine par la bactérie isolée.

En résumé pour obtenir de l'acroléine dans les cultures pures, deux techniques peuvent être utilisées :

1° Cultiver la bactérie dans l'eau de levure glucosée jusqu'à ce que l'on ait un dépôt assez important de bactéries. Centrifuger ce dépôt pour le séparer du liquide sucré et l'ensemencer entièrement dans l'eau de levure glycérinée, non sucrée, acide (pH = 6,5);

2° Ensemencer directement la bactérie dans l'eau de levure glycérinée non sucrée, mais alcaline, d'un pH de 8 environ. Pendant le développement de la culture le pH augmente et atteint 6,0.

Dans ces deux cas, après une douzaine de jours de culture, on soumet le liquide à la distillation fractionnée. L'acroléine peut être facilement caractérisée.

Cette bactérie paraît être introduite dans les cidres, lors de la fabrication du moût, par suite de la malpropreté des fruits souillés de terre. Elle commence donc à se développer aux dépens des sucres au moût, surtout si la fermentation est lente à se déclencher et si l'épuration du jus n'a pas eu lieu par une bonne défécation. Lorsque les sucres commencent à faire défaut, la bactérie attaque alors la glycérine produite par la fermentation alcoolique. La température favorise aussi son développement et le rechauffage des cuves à 25° utilisé parfois pour activer la fermentation alcoolique, en distillerie, ne fait qu'accélérer le développement de la maladie.

Ces accidents de fabrication ne pourront donc être évités qu'en renforçant les soins de propreté pendant la fabrication : lavage méthodique des pommes pour éliminer la terre y adhérant, épuration physique des moûts par une bonne défécation et désinfection complète de tout le matériel de logement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'un glycol dans la cire du bacille tuberculeux*. Note de M. N. **Stendal**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La partie insaponifiable de la cire du bacille tuberculeux est très mal connue. Il était naturel, par analogie avec les cires proprement dites, de penser à la présence possible d'alcools. De tels composés auraient en effet été isolés par différents auteurs.

S. Tamura (¹) pense avoir extrait un alcool de formule $C^{29}H^{56}O$: le *mykol*, capable de fixer *un atome* de brome ou d'iode. Par sa technique, nous n'avons pu obtenir de corps cristallisé.

M. Bürger (²) indique la présence de deux alcools, de formules $C^{15}H^{28}O$ et $C^{19}H^{36}O$, extraits des bacilles sans saponification préalable de la cire.

Nous pensons que ces deux auteurs n'ont pas obtenu des corps purs, mais des mélanges assez complexes.

R. J. Anderson (³) en essayant d'extraire l'insaponifiable par l'éther, après saponification alcaline de la cire, a obtenu un corps à la fois alcool et acide, de poids moléculaire très élevé, qu'il dénomme *cire insaponifiable*. Nos résultats confirment les siens sur ce point, mais des essais de fractionnement par l'alcool bouillant nous ont cependant convaincu qu'il ne s'agit pas d'un corps pur.

Nous avons cherché si, par alcoolyse acide de la cire, nous n'arriverions pas plus facilement à isoler sa fraction alcoolique.

La technique a été arrêtée comme suit :

28ᵍ,50 de cire, (teneur en N : 0ᵍ,47 pour 100), obtenue par extraction au benzène froid des corps bacillaires préalablement épuisés à l'alcool-éther et purifiée par une seule précipitation à l'acétone, sont traités par 100$^{cm^3}$ d'alcool chlorhydrique à 6 pour 100, en présence de 200$^{cm^3}$ de benzène, à l'ébullition pendant 8 heures. Il se forme un dépôt adhérent, de nature sucrée, qui, séparé, pèse 2ᵍ,50.

La solution est concentrée sous vide et le résidu lavé cinq fois par 20$^{cm^3}$ d'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue contient presque tout l'azote de la cire; elle réduit la liqueur cupropotassique et donne par une solution iodo-iodurée un précipité huileux qui fait penser à la présence de choline; mais nous attendrons, pour affirmer la présence de ce corps, de l'avoir isolé sous forme cristalline.

Les esters éthyliques séchés (23ᵍ) sont ensuite traités par 100$^{cm^3}$ de potasse alcoolique 4N, en présence de 100$^{cm^3}$ de benzène pendant 6 heures à l'ébullition. Après addition de 300$^{cm^3}$ d'alcool absolu, on obtient, par refroidissement à 20° environ,

(¹) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 87, 1913, p. 85-114.

(²) *Biochem. Zeitschr.*, 78, 1916, p. 155-164.

(³) Anderson, *Journ. Biol. Chem.*, 83, 1929, p. 505-522.

10g,60 de savons très peu solubles. Les filtrats sont soumis à un courant de gaz carbonique et le bicarbonate séparé est lavé deux fois par 100cm³ d'alcool absolu bouillant, qu'on ajoute aux filtrats précédents. Ceux-ci abandonnent par refroidissement à 12° environ un nouveau précipité de savon de potassium qui, séparé, pèse 6g,50. Enfin, aux eaux mères on ajoute 8g de chlorure de magnésium cristallisé en solution dans l'alcool à 96°. On obtient un précipité de savons magnésiens. Les filtrats sont évaporés et le résidu est traité par l'eau au bain-marie, ce qui permet la transformation *complète* des savons potassiques en savons magnésiens.

Après refroidissement, on élimine la fraction aqueuse et on lave plusieurs fois à l'eau le résidu pâteux.

Celui-ci est traité à l'ébullition par l'acétone qui laisse insolubles les savons magnésiens d'acides gras liquides saturés et non saturés. Les solutions acétoniques (100cm³ environ), légèrement louches, sont clarifiées au charbon activé, et abandonnent par refroidissement des aiguilles brillantes, fondant à 68-69° (1g,15).

Par cristallisations répétées dans l'acétone, puis dans l'alcool-acétone à parties égales, et de nouveau dans l'acétone, on obtient à partir de ce produit 0g,60 d'une substance formée d'aiguilles aplaties fondant à 73°. Les dernières eaux mères abandonnent par évaporation un résidu parfaitement identique.

Cette substance ne laisse aucun résidu par incinération, ne contient pas d'azote et, dissoute dans l'éther anhydre, n'absorbe pas le brome.

Analyse. — 1re subst. : 3mg,99; CO^2 11mg,48; H^2O 4mg,79. Trouvé : C 78,47 %; H 13,46 %. — 2e subst. : 4mg,255; CO^2 12mg,24; H^2O 5mg,16. Trouvé : C 78,45 %; H 13,59 %. Calculé pour $C^{26}H^{54}O^2$: C 78,29 %; H 13,69 %.

Cryoscopie (Rast). — 1re subst. : 1mg,04; camphre 4mg,68; Δt 21°,5 : P. mol. 413. — 2e subst. : 1mg,02; camphre 5mg,13; Δt 20°; P. mol. 398. Calculé pour $C^{26}H^{54}O^2$: 398,5.

Dosage de l'hydrogène actif (Zeretwitinoff). — 1re subst. : 7mg,44; CH^4 0cm³,80 (760mm à 0° C.). — 2e subst. : 3mg,91; CH^4 0cm³,42. — Trouvé : OH 8,21 et 8,2 %. Calculé pour $C^{26}H^{54}O^2$: 8,54 %.

Pouvoir rotatoire (chloroforme). — Subst. : 0g,3652; vol. 6cm³; l. 2 dm; $\alpha = 0°32'$: $[\alpha]_D^{20} = -4°22'$.

Le diacétate (par le chlorure d'acétyle en présence de pyridine) cristallise de l'alcool méthylique en fines aiguilles fondant à 34°.

Analyse. — Subst. : 3mg,985; CO^2 10mg,93; H^2O 4mg,36. Trouvé : C 74,80 %; H 12,26 %. Calculé pour $C^{30}H^{58}O^4$: C 74,60 %; H 12,14 %.

Cryoscopie. — 1re subst. : 0mg,66; camphre 8mg,84; Δt 6° : P. mol. 492. — 2e subst. : 2mg,405; camphre 10mg,39; $\Delta t = 20°$; P. mol. 463. Calculé pour $C^{30}H^{58}O^4$: 482,6.

Nous basant sur ces résultats, nous proposons pour ce nouveau glycol naturel la formule $C^{26}H^{54}O^2$ et le nom de *phtyoglycol*, rappelant à la fois son origine et la présence de deux fonctions hydroxyle dans sa molécule.

Nous étudions actuellement la constitution de ce nouveau corps.

BIOCHIMIE. — *Phénomènes physicochimiques accompagnant l'entraînement physiologique de la mamelle, chez les femelles primipares.* Note de M. **Maurice Piettre**, présentée par M. Ch. Achard.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié, chez les femelles adultes, l'*activité trophique* de la cellule mammaire pendant le *repos fonctionnel* précédant toute nouvelle parturition; aujourd'hui nous suivrons l'*entraînement physiologique* de la mamelle, avant la première parturition.

On sait que, chez les jeunes femelles, après la fécondation, la mamelle se développe progressivement, augmentant de volume, acquérant une plus grande densité du tissu glandulaire, etc. En même temps, la cellule mammaire manifeste son activité par la sécrétion d'une sérosité particulière, déjà décrite sous le nom de cire ou de miel, et parfois en telle abondance qu'il se produit un écoulement au niveau des trayons. Cette sécrétion est la règle chez la génisse et la jeune brebis. Fait curieux, sur nombre de sujets de l'espèce bovine, on obtient, à la mulsion des quartiers postérieurs, un liquide aqueux, à peine lactescent, fortement salé, tandis que les quartiers antérieurs laissent écouler un miel épais, sirupeux, incolore au début, jaune ambré vers le milieu ou la fin de la gestation.

I. Nos recherches ont porté tout d'abord sur des échantillons de miel prélevés, dans des élevages de Bretagne et de Normandie, sur des génisses, 35 à 40 jours, puis 12 à 15 jours, avant la parturition. Nous remercions ici bien vivement de leur obligeance nos confrères, MM. Lebrun, Merle, Roux et M. Rochereau. Additionnés de toluène au moment de la récolte, ces prélèvements, nous parvenaient en parfait état de conservation, même pendant les grandes chaleurs.

Voici les principaux résultats analytiques portant sur les matières minérales et sur les substances organiques, en particulier sur les protéines, de beaucoup les plus abondantes et les plus intéressantes dans le miel.

Matières minérales. — La teneur en chlorures, exprimée en NaCl, et assez variable, oscille entre $0^{g},35$ et $0^{g},43$ pour 100, pour diminuer au moment du vélage et se rapprocher de ce qu'elle est dans le lait normal, soit 0,18 à 0,21 pour 100.

Les phosphates calciques absents, ou seulement à l'état de traces,

---

[1] *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1414.

6 à 5 semaines avant la parturition, apparaissent puis augmentent à partir de 3 à 2 semaines. En même temps se manifeste la condensation aboutissant à la formation de la caséine.

Substances organiques. — Dans un long travail antérieur [1], nous avons étudié la relation entre l'apparition des sucres (lactose) et des matières grasses butyrisées, en fonction du temps.

Ce sont ces dernières que l'on constate d'abord dans le miel, parfois dès le 5e et même le 4e mois de gestation ; le sucre n'apparaissant guère qu'au 9e mois.

Les substances protéiques, séparées par la méthode à l'acétone, montrent une nette prédominance de la *myxoprotéine* sur la globuline et l'albumine. A mesure qu'on se rapproche de la parturition, myxoprotéine et albumine diminuent alors que la caséine augmente très fortement et acquiert progressivement les propriétés physiques et chimiques habituelles (0,55 pour 100 de P dans un échantillon).

Voici les analyses [2] élémentaires pour 100 (moyenne sur 4 échantillons différents, prélevés 30 jours environ avant le part) :

Globuline.				Myxoprotéine.				Albumine.				
C.	H.	N.	S.	C.	H.	N.	S.	C.	H.	N.	S.	CaO.
49,8	7,0	14,6	0,7	47,7	7,4	14,3	1,0	50,1	7,1	15,2	1,3	0,4 à 0,12

Ces chiffres sont très voisins de ceux donnés précédemment.

II. Sur une génisse de 25 mois, de race vendéenne, nous avons pu suivre assez régulièrement l'excrétion prélactée, le miel.

Un mois et demi après la fécondation : liquide incolore, transparent, visqueux, donnant l'idée de véritable protoplasma : $p = 4^{g},27$ (65,24 % de H^2O).

Séché sur vide ($1^{g},48$), puis repris par 20^{cm^3} d'eau distillée, on a obtenu :

globuline, $0^{g},12$; myxoprotéine, $0^{g},7$; albumine, $0^{g},04$.

Troisième mois de gestation : mêmes caractères, eau % 64,07. Sur $3^{g},15$ de sec :

globuline, $0^{g},32$; myxoprotéine, $1^{g},37$; albumine, $0^{g},3$.

Sixième mois : sérosité très épaisse, teinte légèrement ambrée, H^2O %

(1) *Bulletin Acad. Médecine*, 105, n° 9, 1931, p. 380.

(2) Toutes les analyses ont été effectuées sur les protéines séchées à 105°-106°.

30,55. Sur $4^g,12$ de sec :

globuline, $0^g,59$; myxoprotéine, $2^g,15$; albumine, $0^g,47$;
petites quantités de beurre 0,7 %.

Neuvième mois : très épaisse, légèrement jaune, H^2O % 31,47. Sur 5^g sec :

globuline, $1^g,55$; myxoprotéine, $1^g,85$; albumine, $0^g,7$;
beurre % $= 2^g,73$; lactose hydraté $= 0^g,32$.

Dix jours avant parturition, sur 5^g extrait dégraissé :

globuline-caséine (P = 0,55 %), $2^g,90$; myxoprotéine, $0^g,42$; albumine, $0^g,25$;
beurre % $= 2^g,95$; lactose $= 1^g,45$.

Myxoprotéine (3 mois gestation) % :				Myxoprotéine (6 mois gestation) % :			
C.	H.	N.	S.	C.	H.	N.	S.
47,2	7,8	14,35	0,9	47,45	7,35	14,3	0,95
47,8	7,4	14,4	1,1				

Conclusions. — Complétant les résultats antérieurs, ces recherches établissent :

1° l'existence d'une *activité trophique* de la cellule mammaire, totalement indépendante de l'*activité fonctionnelle ;*

2° la prédominance, dès les premières manifestations de cette activité trophique, d'une *myxoprotéine* qui diminue progressivement, près de la parturition, et disparaît complètement dans le lait normal.

Plus pauvre en C et N, mais plus riche en H que les deux autres protéines, la myxoprotéine apparaît comme la protéine initiale et comme la protéine *basale*, caractérisant l'activité trophique de la cellule mammaire.

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Infection expérimentale du pou par le virus murin du typhus exanthématique.* Note de M. **P. Lépine** et M[lle] **F. Bilfinger**, présentée par M. F. Mesnil.

Si l'origine murine du typhus exanthématique paraît aujourd'hui historiquement incontestable, la possibilité d'une transformation actuelle du

virus *endémique* (rats, puces) en virus *épidémique* du typhus, par adaptation spontanée au pou de l'homme, reste à démontrer.

L'un de nous a montré [1] que le virus murin d'Athènes, immunologiquement identique au virus épidémique et doué des mêmes propriétés expérimentales, ne différait de celui-ci que par des caractères labiles (réaction scrotale, neurotropisme) variant d'une souche à l'autre et transformables au cours des passages. Nous avons vu aussi [2] que le pou peut être infecté avec le virus murin par la méthode intra-rectale de Weigl : à la suite de cette inoculation massive, il développe une infection rapidement mortelle.

Nous avons cherché à reproduire expérimentalement des conditions analogues à celles où, croyons-nous à la suite d'observations épidémiologiques, le virus murin, ayant infecté l'homme et s'adaptant au pou, peut donner naissance à un foyer de typhus épidémique.

Nous avons infecté des singes (*Macacus cynomolgus*) avec une souche murine de moyenne virulence, récemment isolée et ayant conservé sur le cobaye ses caractères d'origine (réaction scrotale, faible neurotropisme). Les singes font à la suite de cette inoculation une maladie bénigne (type Brill), et les poux nourris sur eux durant la période fébrile ne s'infectent jamais. L'infection par voie péritonéale des singes préalablement bloqués par une injection cœlomique de phosphate de Ca donne lieu, après une incubation écourtée, à une maladie plus grave, sans infecter les poux davantage.

Mais si, à l'action du blocage, ou mieux d'une injection intraveineuse unique d'encre de Chine diluée, on ajoute l'exposition au froid des animaux pendant la période d'incubation de leur maladie, on constate que les poux neufs, nourris sur les singes à partir de l'inoculation, s'infectent dans une grande proportion. Les premières rickettsies peuvent apparaître dans l'intestin du pou dès le 7e jour de la fièvre; en règle générale les poux deviennent infectieux du 10e au 16e jour (injection au cobaye de l'émulsion d'intestins de poux, avec passages vérifiés).

Le virus murin d'Athènes est donc capable d'infecter le pou de l'homme. L'étude expérimentale détaillée montre que l'infection du pou par le virus murin ne diffère en rien dans son évolution de l'infection ayant pour origine un virus épidémique.

---

(1) P. Lépine, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 51, 1933, p. 290.

(2) Expériences inédites.

Les conditions ainsi réalisées chez le singe rappellent précisément les facteurs [infection sévère par un virus ordinairement bénin, fléchissement de la résistance individuelle sous une cause pathologique (malaria, etc), action du froid] que l'on rencontre, en général, à l'origine des réveils épidémiques du typhus exanthématique.

A $15^h 40^m$, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 10^m$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 16 mars 1934.)

Note de M. *Maurice Piettre,* Activité trophique de la cellule mammaire en période de repos fonctionnel :

Page 1456, ligne 4, colonne C, *au lieu de* 49,2, *lire* 48,2.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1934.

Culture de la pomme de terre en montagne et en plaine. Nouvelles expériences sur l'optimum altitudinal, par P. Lebard et J. Magrou. Extrait des *Annales des sciences naturelles. Séries botanique et zoologie*, 10e série, t. XV. Paris, Masson et Cie, 1933; 1 fasc. 24cm,5. (Présenté par M. J. Costantin.)

Actualités biologiques. Évolution de nos conceptions sur la dégénérescence et la symbiose, par J. Costantin. Extrait des *Annales des sciences naturelles. Séries botanique et zoologie*, 10e série, t. XV. Paris, Masson et Cie, 1933; 1 fasc. 24cm,5.

Orchidacées (fin), par F. Gagnepain et A. Guillaumin; *Apostasiacées*, par Gagnepain; *Hémodoracées* par L. Rodriguez; *Iridacées*, *Amaryllidacées*, *Taccacées*, par Gagnepain; *Dioscoréacées*, par Sir David Prain et I.-H. Burkill. In *Flore générale de l'Indochine*, t. VI, fasc. 5, p. 577-720; Vignettes 55-71. Paris, Masson et Cie, 1934; 1 vol. 25cm,5.

Mélanges entomologiques, Ve Mémoire, par Henri Gadeau de Kerville. Extrait du *Bulletin de la Société des Amis des Sciences naturelles de Rouen* (années 1930 et 1931). Paris, J.-B. Baillière et fils, 1932; 1 vol. 26cm.

Estudio sobre la crisis volcanica de la Cordillera de Los Andes. Exploraciones aéreas so're el Volcán Quizapu en erupción, par Julio Bustos Navarrete. Santiago de Chili, Soc. Imp. y Lit. Universo, 1934; 1 fasc. 26cm.

Géographie économique, par Marcel Dubois et J.-G. Kergomard, IVe édition, par J. G. Kergomard. Paris, Masson et Cie, 1934; 1 vol. 25cm,5. (Présenté par M. J.-B. Charcot.)

L'électron magnétique (*Théorie de Dirac*), par Louis de Broglie. Paris, Hermann et Cie, 1934; 1 vol. 25cm.

(*A suivre.*)